



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C08G 18/79, 18/32, 18/42, 18/62</b>		<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/07765</b> (43) Date de publication internationale: 18 février 1999 (18.02.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01800 (22) Date de dépôt international: 12 août 1998 (12.08.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/10296                      12 août 1997 (12.08.97)                      FR 98/06849                      29 mai 1998 (29.05.98)                      FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs: et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CHARRIERE, Eugénie [FR/FR]; 52, rue d'Inkermann, F-69000 Lyon (FR). BERNARD, Jean-Marie [FR/FR]; Route du Large, Saint-Laurent d'Agnay, F-69440 Mornant (FR). REVELANT, Denis [FR/FR]; 4, rue Bossuet, F-69740 Genas (FR). RANDU, Stéphane [FR/FR]; 14, rue des Girondins, F-69007 Lyon (FR). (74) Mandataire: HIRSCH, Denise, Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.          Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PREPARING (POLY)ISOCYANATE COMPOSITION WITH REDUCED VISCOSITY (54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSITIONS (POLY)ISOCYANATES DE VISCOSITE REDUITE (57) Abstract <p>The invention concerns a method for preparing a (poly)isocyanate composition with reduced viscosity comprising at least a dimeric isocyanate with uretidine-dione unit from initial monomeric isocyanates, characterised in that the initial reaction medium is heated, in the absence of a dimerization catalyst, to a temperature of not less than 50 °C and not more than 200 °C for a duration of not more than 24 hours.</p> (57) Abrégé <p>Cette invention concerne un procédé de préparation d'une composition (poly)isocyanate de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione à partir d'isocyanates monomères de départ, caractérisé en ce que l'on chauffe le milieu réactionnel de départ, en l'absence de catalyseur de dimérisation, à une température d'au moins 50 °C et d'au plus 200 °C pendant une durée d'au plus 24 heures.</p>			

# *UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION*

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Procédé de préparation de compositions (poly)isocyanates de viscosité réduite

La présente invention concerne la préparation d'isocyanates polyfonctionnels ayant une viscosité réduite, à partir de monomères de départ.

Ces produits intéressent tout particulièrement l'industrie des peintures et revêtements et sont particulièrement avantageux d'un point de vue  
5 écologique.

Il est connu d'employer des isocyanates polyfonctionnels, pour la préparation de polymères réticulés, notamment de polyuréthanes, par polymérisation et/ou polyaddition avec des composés à hydrogène réactif, notamment de polyols.

A cet effet, on préfère généralement employer des compositions d'isocyanates polyfonctionnels comprenant une proportion importante d'isocyanates polyfonctionnels tricondensats (IPT), c'est-à-dire d'isocyanates obtenus par (cyclo)trimérisation de trois molécules monomères de départ, à savoir des isocyanates notamment des diisocyanates et éventuellement d'autres  
15 composés réactifs avec un isocyanate tels qu'une amine, en présence d'eau.

Parmi les IPT, on peut citer en particulier les (poly)isocyanates isocyanurates obtenus par cyclotrimérisation de trois molécules d'isocyanates, avantageusement de diisocyanates, ou les (poly)isocyanates à motif biuret obtenus par un procédé de biurétisation tel que la trimérisation avec trois  
20 molécules d'isocyanates, en présence d'eau et un catalyseur tel que décrit dans FR 2 603 278.

Pour obtenir des compositions d'isocyanates comprenant des proportions élevées d'IPT, on arrête généralement la réaction de polymérisation des monomères de départ, laquelle a lieu généralement en présence d'un  
25 catalyseur approprié, lorsqu'un taux de transformation de 20 à 40 % des monomères de départ est obtenu, ceci afin d'éviter que la quantité d'oligomères ayant plus de trois motifs monomères de départ formée dans le milieu réactionnel ne soit trop importante.

Le milieu réactionnel en fin de polycondensation ainsi obtenu  
30 contient donc en général une quantité majoritaire de monomères et une quantité minoritaire d'oligomères, la fraction oligomère étant constituée majoritairement de trimères et en quantité plus réduite de tétramères, pentamères et composés lourds, ainsi que de dimères en quantité faible.

A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est distillé afin d'éliminer les monomères qui sont des composés organiques volatils, et pour certains d'entre eux toxiques.

Un inconvénient important des compositions obtenues de cette manière réside toutefois en ce que la composition obtenue à l'issue de l'étape de distillation présente une viscosité relativement élevée, difficilement compatible avec l'usage ultérieur de ces compositions pour les fabrications de revêtements.

Ainsi, en l'absence de solvant, une composition obtenue par cyclotrimérisation d'hexaméthylène diisocyanate (HDI) présente en général après distillation de la fraction monomère une viscosité variant de 1200 à 2400 mPa.s pour un taux de transformation des monomères de départ variant de 20 à 40 %.

Ce problème est encore plus aigu pour les biurets qui pour le même monomère présentent après distillation une viscosité de l'ordre de 9000 mPa.s.

L'une des solutions préconisées pour abaisser la viscosité de ces compositions est d'ajouter des solvants organiques.

Cependant, la pression environnementale et les réglementations ont poussé les fabricants de peinture à diminuer les quantités de solvants volatils dans les peintures.

On a donc cherché à introduire des solvants dits réactifs qui s'incorporent au réseau de film de revêtement.

Ainsi, on a utilisé des oligomères d'isocyanates de basse viscosité comme diluants réactifs. On peut citer à ce titre les dimères de diisocyanates encore appelés uretidine diones (uretdiones). Un exemple particulier est constitué par le dimère à cycle uretidine dione obtenu par dimérisation catalysée de l'hexaméthylènediisocyanate (HDI) qui est utilisé comme diluant réactif des polyisocyanates, tel que décrit dans la présentation de Wojcik R.P., Goldstein S.L., Malofsky A.G., Barnowfki, H.G., Chandallia K.R. au 20<sup>ème</sup> congrès "Proceedings Water borne, Higher Solids and Powder Coatings Symposium", 1993 (p 26-48) ou encore les présentations de U. Wustmann, P. Ardaud et E. Perroud au 4<sup>ème</sup> congrès de Nuremberg "Creative Advances Coatings Technology", avril 1997, présentation n° 44.

Pour obtenir des compositions d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité abaissée, on ajoute généralement le dimère à la composition isocyanate issue de la polymérisation, notamment de la (cyclo)trimérisation des monomères

de départ, ce qui nécessite le recours à deux procédés de préparation, l'un spécifique à la préparation des composés dimères, l'autre spécifique à la préparation des IPT, entraînant deux processus de distillation des mélanges réactionnels résultant afin d'éliminer les monomères de départ.

Des procédés de préparation de dimères sont connus de l'état de la technique, on se reportera notamment à l'article de W. Schapp dans "Methoden der Organischen Chemie", Houben Weyl, 1903, p. 1102-1111 pour les détails des différents modes de préparation.

On a jusqu'à présent eu recours à des catalyseurs pour réaliser la synthèse de dimères d'isocyanates, notamment d'isocyanates aliphatiques.

Les catalyseurs généralement utilisés à cet effet sont des dérivés de phosphines, d'aminopyridines, éventuellement supportés sur des composés minéraux, tels l'alumine ou la silice, décrits dans US 5,461,020, des dérivés organométalliques ou encore de type amine tertiaire, notamment des poly-dialkoylaminopyridines telles que décrites dans US 5,315,004 et WO93/19049.

Il est également connu d'utiliser des mélanges de différents catalyseurs.

Un inconvénient de l'utilisation des catalyseurs de dimérisation est que ceux-ci confèrent au produit dimère une coloration préjudiciable à l'utilisation ultérieure des compositions d'isocyanates polyfonctionnels, notamment dans des peintures.

Pour combattre cette coloration, il est recouru à des agents de décoloration, tels que des peroxydes.

Un autre inconvénient majeur des procédés connus de synthèse du dimère réside dans l'impossibilité d'obtenir un taux de transformation complet des monomères de départ. En effet, la réaction de dimérisation n'étant pas sélective, les isocyanates monomères de départ ont tendance à homopolymériser, et à fournir des produits de poids moléculaire plus élevé entraînant une augmentation de la viscosité.

Il est donc habituel de limiter le taux de transformation de l'isocyanate de départ afin de ne pas dépasser un taux de 50 %, voire 35 %, ceci pour éviter la formation de composés visqueux, voire solides qui ne pourraient plus jouer leur rôle de diluant des IPT.

Un problème supplémentaire dans la préparation des isocyanates dimères tient également à la séparation de ceux-ci d'avec les monomères.

En effet, à la fin de la réaction de dimérisation, il y a lieu d'éliminer les isocyanates monomères en excès. Cette opération est réalisée par volatilisation ou distillation sous vide. Le dimère alors obtenu est un composé peu visqueux de 100 mPa.s à 25°C.

Toutefois, le dimère ainsi obtenu n'est pas stable dans le temps même à température ambiante. Le produit dimère se redissocie en effet en monomères jusqu'à formation d'un équilibre entre la forme dimère et la forme monomère. Cet effet est par ailleurs favorisé par la température. Ce problème est particulièrement prononcé lorsque le dimère est pur.

Or, l'industrie des peintures polyuréthannes exige des polyisocyanates avec des teneurs en monomères isocyanates très faibles, inférieures à 0,5 % en poids.

Il serait par conséquent nécessaire de distiller à intervalles réguliers le dimère pour éliminer les monomères en excès, ce qui occasionne des coûts supplémentaires et une perte de productivité.

Le but de l'invention est par conséquent de fournir un procédé de préparation d'isocyanates dimères qui présentent une viscosité réduite, soit stables au cours du temps et ne présentent pas de coloration néfaste (nombre d'Hazen inférieur à 100, avantageusement inférieur à 50) ni de traces de catalyseur.

En particulier, les dimères contiendront moins de 1‰, de préférence moins de 1000 ppm, plus préférentiellement moins de 100 ppm en masse de phosphore catalytique (directement ou après destruction du catalyseur) de nature phosphinique ou sous sa forme inactivée (oxyde de phosphine, sels de phosphonium...).

Toutefois, la composition contenant le dimère peut comprendre des composés phosphorés de type tensio-actifs n'ayant pas d'activité catalytique vis à vis de la dimérisation, notamment des phosphates, phosphinates, phosphonates, en particulier ceux décrits dans EP 0 815 153.

Les dimères contiendront également moins de 5 meq, avantageusement moins de 1 meq, plus préférentiellement moins de 0,5 meq de

fonctions aminopyridine ou alkylaminopyridine pour 100 g d'oligomères dérivés de l'isocyanate de départ.

Avantageusement, les compositions selon l'invention ne comprennent pas des quantités mesurables (par les moyens de mesure habituels) de catalyseurs.

Les travaux des inventeurs ont à présent permis de mettre au point un procédé permettant d'éviter les inconvénients de l'état de la technique et d'obtenir des compositions dimères stables ne présentant pas de coloration.

L'invention a ainsi pour objet un procédé de préparation d'une composition comprenant au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione à partir d'isocyanates monomères de départ, caractérisé en ce que l'on chauffe le milieu réactionnel de départ, en l'absence de catalyseur de dimérisation, à une température d'au moins 50°C et n'excédant pas 200°C pendant une durée n'excédant pas 24 heures, jusqu'à obtention d'un taux de dimères d'au moins 1 %, de préférence 2 %, en poids, par rapport aux monomères de départ.

Par "absence de catalyseur de dimérisation", on entend notamment que la réaction est effectuée en l'absence de composés de type phosphine, aminopyridine, phosphoramide, (notamment hexaméthyl phosphoramide), organométallique et amine tertiaire.

Avantageusement, la température de chauffage est d'au moins 80°C, de préférence d'au moins 120°C et d'au plus 170°C.

La température de chauffage dépend de la nature des isocyanates monomères de départ.

Lorsque les monomères de départ sont de nature aliphatique, la température de chauffage se situe dans le domaine supérieur de la plage définie ci-dessus, alors que lorsque les monomères de départ sont de nature aromatique, la température de chauffage peut être ramenée dans le domaine inférieur de cette plage.

Ainsi pour obtenir des dimères d'isocyanates aliphatiques, on chauffera le milieu réactionnel à une température supérieure à 100°C, avantageusement supérieure à 120°C, de préférence supérieure à 130°C et plus préférentiellement supérieure à 140°C, pour des durées inférieures à 12 heures, avantageusement inférieures à 8 heures et avantageusement supérieures à 30 minutes.

De manière générale les isocyanates monomères de départ que l'on cherche à dimériser consistent en tous types d'isocyanates, qu'ils soient aliphatiques, cycliques, ou aromatiques, comportant un groupe isocyanate ou plus. On préfère toutefois les diisocyanates et les triisocyanates. Parmi ceux-ci sont particulièrement préférés ceux de nature aliphatique.

Par isocyanates aliphatiques, on entend tous les composés dont les liaisons ouvertes (celles liant les atomes de carbone à une fonction isocyanate ou dérivée, notamment carbamate, biuret ou allophanate) sont portées par un carbone de configuration  $sp^3$ , y compris les isocyanates arylaliphatiques ou acycliques et/ou pouvant comporter un ou plusieurs hétérocycles. Ils comprennent de préférence moins de 30 atomes de carbone.

On peut citer en particulier les isocyanates comprenant un enchaînement (poly)méthylène comportant de 1 à 30, avantageusement de 2 à 12, de préférence de 4 à 8 motifs  $-CH_2-$ .

Il s'agit notamment des groupements tétraméthylène, hexaméthylène ou octaméthylène.

On peut également citer les isocyanates comportant un groupement consistant en un homologue ramifié de ceux-ci, notamment le groupement 2-méthyl pentylène.

On peut également citer les isocyanates comportant un groupement cycloalkyle ou arylène.

Sont notamment préférés les isocyanates monomères suivants :

- 1,6-hexaméthylène diisocyanate,
- 1,12-dodécane diisocyanate,
- cyclobutane 1,3-diisocyanate,
- cyclohexane 1,3 et/ou 1,4-diisocyanate,
- 1-isocyanato 3,3,5-triméthyl-5-diisocyanato-méthyl cyclohexane (isophorone diisocyanate), IPDI),
- 2,4 et/ou 2,6-hexahydrotoluylène diisocyanate,
- hexahydro 1,3- et/ou 1,4-phénylène diisocyanate,
- perhydro 2,4'- et/ou 4,4'-diphénylméthane diisocyanate,
- 1,3- et/ou 1,4-phénylène diisocyanate,
- 2,4- et/ou 2,6-toluylène diisocyanate,
- diphénylméthane 2,4'- et/ou 4,4'-diisocyanate,



- triphénylméthane 4,4',4''-triisocyanate,
- 1,3-bisisocyanatométhyl cyclohexane,
- le norbornane diisocyanate (NBDI).

La durée de chauffage est avantageusement d'au plus 5 heures, et  
5 d'au moins 5 minutes, de préférence d'au moins 30 minutes.

La réaction peut être effectuée en l'absence ou en présence d'un solvant. On préfère généralement la mettre en œuvre en l'absence de solvant.

Après élimination des monomères par distillation, on obtient du dimère sensiblement pur, notamment exempt de composés à motif isocyanurate.

10 Le procédé de l'invention peut être optimisé en chauffant le mélange réactionnel selon un gradient de température décroissant, afin de déplacer l'équilibre dimère/monomère(s) dans le sens de la formation du dimère.

On peut également, conformément au procédé de l'invention, préparer des isocyanates dimères de manière continue, en soutirant les  
15 monomères de départ n'ayant pas réagi et en les recyclant vers l'étape de dimérisation. On obtient ainsi des produits dimères purs, non colorés, sans additif ou catalyseur qui peuvent ensuite être :

- ajoutés à une composition d'isocyanates polyfonctionnels pure (c'est-à-dire ne contenant pas de monomères de départ), ou à une  
20 composition pour peinture ou revêtement, notamment de type polyuréthane, contenant au moins un diisocyanate ou un polyisocyanate et un composé comprenant une fonction réactive avec la ou les fonctions isocyanates de l'isocyanate, notamment un alcool ou un polyol, une amine primaire, secondaire, voire tertiaire, ou tout autre composé de ce type connu de l'homme du métier ;

- 25 - ajoutés à une composition d'isocyanates polyfonctionnels brute obtenue par polycondensation de monomères de départ et contenant des monomères n'ayant pas réagi pour former un mélange sur lequel est ensuite réalisée une réaction de polycondensation, polymérisation, oligomérisation, carbamatation, allophanatation, ou réticulation avec un composé comportant une  
30 fonction réactive avec la fonction isocyanate pour obtenir une composition contenant de l'isocyanate dimère et des composés de fonctionnalité supérieure à 2, de nature différente de la composition de départ, suivie d'une étape d'élimination des monomères.

Dans tous les cas de figure, le(s) monomère(s) entrant dans la structure du(des) dimère(s) peuvent être identiques ou différents du(des) monomère(s) utilisé(s) pour préparer la composition d'isocyanates polyfonctionnels.

Les dimères selon l'invention peuvent être obtenus à partir d'un seul monomère ou mélange de monomères différents. On peut également préparer le dimère à partir d'un ou plusieurs monomères pour obtenir un dimère qui sera un homodimère (dimère symétrique) dans le cas où il est obtenu à partir d'isocyanates monomères identiques ou un hétérodimère (dimère mixte) dans le cas contraire, et mélanger le dimère ainsi obtenu avec un ou plusieurs autres homodimères ou hétérodimères différents.

Le procédé selon l'invention est particulièrement avantageux dans la mesure où il ne nécessite pas le recours à un catalyseur de dimérisation du type mentionné précédemment, notamment du type phosphine ou dialkylaminopyridine qui sont des composés généralement toxiques ou nocifs pour l'homme et présentent pour les phosphines en particulier, des risques d'inflammabilité.

Le procédé de l'invention permet en outre d'enchaîner plusieurs réactions tout en conduisant de manière économique à des compositions d'isocyanates polyfonctionnels de structures diverses et présentant une viscosité substantiellement plus basse en comparaison des mêmes compositions ne comportant pas d'isocyanate(s) dimère(s).

Grâce aux travaux des inventeurs, il a en outre pu être constaté que la réaction de dimérisation pouvait être favorisée lorsqu'on ajoute au milieu réactionnel un composé polyhydroxylé de formule générale I :



dans laquelle :

R est un groupe hydrocarboné mono ou n- valent ayant de 1 à 30, avantageusement de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6, plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone et des atomes d'hydrogène dont la chaîne hydrocarbonée peut être interrompue par un ou plusieurs atomes de chalcogène, avantageusement léger (O,S), et peut porter 1 à 3 groupes OH, R étant avantageusement un groupe choisi parmi un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

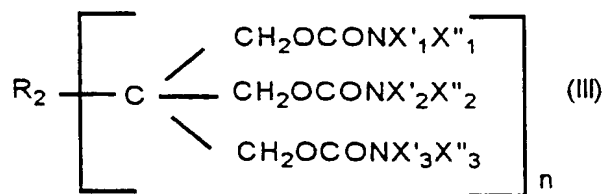
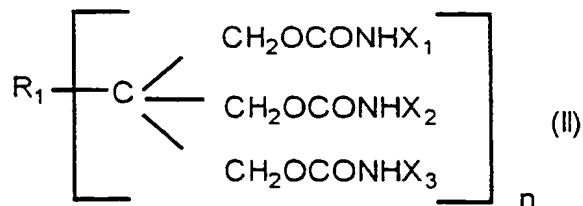
pouvant être interrompu par un atome d'oxygène ou de soufre et/ou éventuellement substitué par 1 à 3 groupes OH, ou un reste issu de réactions de silylation du pentaérythritol,

R étant de préférence un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement substitué par un groupe OH, ou un groupe éthyle ou hydroxyméthyle,

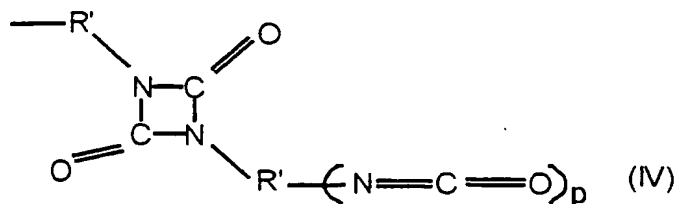
n est un nombre entier allant de 1 à 3,

et/ou des produits issus du composé de formule générale I par réaction avec un composé portant une fonction isocyanate de préférence aliphatique.

Les produits issus du composé de formule générale I définis ci-dessus peuvent en particulier répondre aux formules II et/ou III suivantes:



dans lesquels un ou plusieurs de X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> et X<sub>3</sub> représente des groupes R'-(N=C=O)<sub>p</sub> dans lesquels R' identiques ou différents sont des groupes aliphatiques p valents, c'est-à-dire dont les liaisons ouvertes (celles liant les atomes de carbone à une fonction isocyanate ou dérivée, notamment carbamate, biuret ou allophanate) sont portées par un carbone de configuration sp<sup>3</sup>, y compris des groupes arylaliphatiques ou acycliques et/ou pouvant comporter des hétérocycles et/ou en particulier lorsque p = 0, des groupes carbamate, biuret et/ou isocyanurate, R' comportant de préférence de 3 à 30 atomes de carbone, et p est un nombre entier, variant suivant le degré de polymérisation du mélange réactionnel, en général compris entre 0 et 5, avantageusement égal à 1 ou 2, de préférence égal à 1, auquel cas R' est un groupe divalent tel que défini ci-dessus, les autres représentant, le cas échéant, un groupe de formule

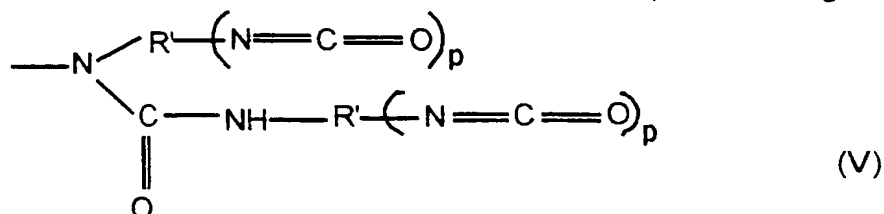


R' et p étant tels que définis ci-dessus,

R<sub>1</sub> étant R, avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe CONX<sub>1</sub>H, X<sub>1</sub> étant tel que défini ci-dessus.

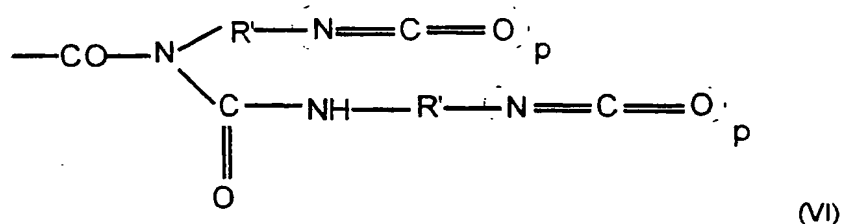
n est un nombre entier allant de 1 à 3; et

- l'un au moins de NX<sub>1</sub>X''<sub>1</sub>, NX<sub>2</sub>X''<sub>2</sub> et NX<sub>3</sub>X''<sub>3</sub> représente le groupe



R' étant tel que défini précédemment, les autres représentant un groupe NX<sub>1</sub>H ou NX<sub>1</sub>-silyle avec X<sub>1</sub> tel que défini précédemment, le groupe silyle provenant le cas échéant de la destruction du catalyseur de type silazane notamment tel que défini dans EP 89297 et

R<sub>2</sub> étant R, avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe CONX<sub>1</sub>H ou



R' étant tel que défini ci-dessus, et

n est un nombre entier allant de 1 à 3.

La nature de R' est indifférente, celui-ci n'intervenant pas dans la réaction de polymérisation. De manière générale R' est le groupe hydrocarboné d'un isocyanate tel que défini ci-dessus pour les isocyanates monomères de départ. Pour des raisons pratiques, on préfère toutefois des groupes R' ayant de 1 à 30 atomes de carbone.

De préférence, R' est un groupe tel que défini ci-dessus divalent avec p égal à 1.

On peut citer notamment les groupes divalents hexaméthylène, tétraméthylène, norbornylène, bis-cyclohexylèneméthane, et le radical divalent  
5 dérivé de l'IPDI.

Lorsqu'il est ajouté au milieu réactionnel, le composé de formule générale I permet la préparation, avec une sélectivité élevée, d'isocyanates dimères à motif uretidine dione à partir d'isocyanates monomères, notamment de diisocyanates, le taux de conversion des fonctions isocyanates étant  
10 avantageusement d'au moins 5 %, de préférence au moins 10 %.

Les composés de formule générale I, II et/ou III peuvent être également utilisés comme prépolymères.

En outre les composés de formule générale I, II et/ou III, avantageusement II ou III, de préférence III, ont une fonction de stabilisation des  
15 isocyanates dimères.

Les composés de formule générale II et III peuvent être et sont en général obtenus par réaction du composé de formule générale I avec un isocyanate de formule générale VII :



20 dans laquelle R' et p sont tels que définis ci-dessus

Notamment le groupe R' est le groupe hydrocarboné dérivé d'un isocyanate, notamment un di- et/ou triisocyanate, de préférence aliphatique tel que défini précédemment.

En effet, les inventeurs auteurs de la présente invention ont  
25 constaté que lorsqu'un composé de formule générale I telle que définie ci-dessus était mis à réagir avec un isocyanate, il se formait en règle générale une certaine proportion de composés de formule générale II et/ou III telle que définies ci-dessus, lesquels favorisent à leur tour la réaction de dimérisation des diisocyanates de départ.

30 Les composés de formule générale I et/ou II, et/ou III sont utilisés en quantité efficace à activité stabilisatrice et de préférence avec un rapport fonctions isocyanates/fonctions hydroxy supérieur à 4, de préférence supérieur à 20.

Avantageusement, on utilise comme composé polyhydroxylé de formule générale I le pentaérythritol ou le triméthylolpropane, et comme composé de formule générale II et/ou III les carbamates et/ou allophanates correspondants obtenus par réaction du pentaérythritol ou du triméthylolpropane avec un isocyanate, notamment un diisocyanate, avantageusement l'HDI.

On connaissait de US 5 115 071 l'utilisation de composés polyhydroxylés, notamment du triméthylolpropane pour la préparation de prépolymères par polycondensation avec des diisocyanates aliphatiques à une température comprise entre 0 et 120°C. Cependant, ce document ne fait pas mention de la production de dimères. En outre, il indique tout particulièrement que l'homme de l'art prendra les précautions nécessaires pour que les produits obtenus soient exempts de produits parasites tels que allophanates, oligomères et autres produits.

Au contraire, les inventeurs auteurs de la présente invention ont trouvé que, dans les conditions d'utilisation d'un composé polyhydroxylé de formule générale I tel que défini précédemment, selon la présente invention, pour la production de dimères formés par condensation de deux isocyanates de départ, il se formait une certaine quantité de composés allophanates.

Le pentaérythritol est particulièrement préféré, parce que, surtout lorsqu'il est sous forme allophanate, il permet d'obtenir des fonctionnalités élevées (qui peuvent atteindre 8 et plus) avec une viscosité réduite.

Quand on l'utilise dans ce but, il est souhaitable que sa concentration dans le mélange réactionnel soit d'au moins 10 %, avantageusement d'au moins 20 % et d'au plus 90 %, avantageusement 80 % en masse par rapport à la masse du mélange réactionnel.

Pour certaines applications, notamment lorsque la diminution de viscosité doit être importante, on préfère toutefois éviter l'utilisation d'un composé de formule générale I à III tel que défini ci-dessous.

Lorsque l'on met en œuvre un composé polyhydroxylé de formule générale I ainsi que des carbamates de formule générale II et des allophanates de formule générale III de l'invention, il est avantageux d'opérer à une température supérieure à 110° C et de préférence supérieure à 130°C, et de préférence d'au plus 180° C, et une durée de réaction comprise entre 1 heure et 1 journée, la température de réaction étant choisie avantageusement de façon à

être supérieure à la température de dissolution, le cas échéant, du polyol de formule générale I ou le cas échéant des composés de formule générale II et III, la température de dissolution étant la température à laquelle est dissous au moins 1 g/l de réactif par composition isocyanate.

5 Les composés de formule générale I, II ou III peuvent être ajoutés tels quels dans le milieu réactionnel comprenant les isocyanates monomères, semblables ou différents, de préférence en l'absence de solvants, ou être fixés (y compris par adsorption) à un support, notamment une résine.

Dans le cas où on ajoute un composé de formule I, les composés  
10 de formule générale II et/ou III peuvent se former spontanément au bout d'un temps de réaction suffisant.

Il est également possible d'ajouter au milieu réactionnel un composé de formule générale II et/ou un composé de formule générale III.

15 Un autre objet de l'invention est constitué par des procédés de préparation de compositions d'isocyanates polyfonctionnels mettant en oeuvre dans une de leurs étapes le procédé de préparation de dimères isocyanates selon l'invention.

Ainsi, dans une première variante, l'invention a pour objet un  
20 procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de faible viscosité, comportant au moins un isocyanate trimère à motif isocyanurate et/ou biuret et au moins un isocyanate dimère à motif uretidine-dione à partir d'isocyanates monomères de départ, et éventuellement d'autres monomères comprenant les étapes suivantes :

25 i) on chauffe le milieu réactionnel de départ en l'absence de catalyseur de dimérisation à une température d'au moins 50°C, avantageusement d'au moins 80°C, de préférence d'au moins 120°C, et d'au plus 200°C, avantageusement d'au plus 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

30 ii) on fait réagir le mélange réactionnel de l'étape i) contenant des monomères n'ayant pas réagi avec un catalyseur de (cyclo)trimérisation ou (cyclo) condensation, dans les conditions de (cyclo)trimérisation ou (cyclo) condensation ;

iii) on élimine du mélange réactionnel de l'étape ii) les monomères de départ n'ayant pas réagi ;

iv) on isole la composition d'isocyanates polyfonctionnels de faible viscosité comprenant au moins un isocyanate trimère et au moins un isocyanate dimère.

Avantageusement, on ajoute un composé de formule générale I à l'étape i).

Selon une seconde variante, l'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels comportant au moins un isocyanate trimère à motif isocyanurate et/ou biuret et au moins un isocyanate dimère, à motif urétidine dione, à partir d'isocyanates monomères de départ, et éventuellement d'autres monomères, comprenant les étapes suivantes:

i) on fait réagir les monomères de départ, avec un catalyseur de (cyclo)trimérisation ou (cyclo) condensation dans les conditions de (cyclo)trimérisation ou (cyclo) condensation;

ii) on chauffe le mélange réactionnel de l'étape i) contenant des monomères isocyanates n'ayant pas réagi en l'absence de catalyseur de dimérisation à une température d'au moins 80°C, avantageusement d'au moins 120°C, de préférence d'au moins 130°C, et d'au plus 200°C, avantageusement d'au plus 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

iii) on élimine du mélange réactionnel de l'étape ii) les monomères de départ n'ayant pas réagi ;

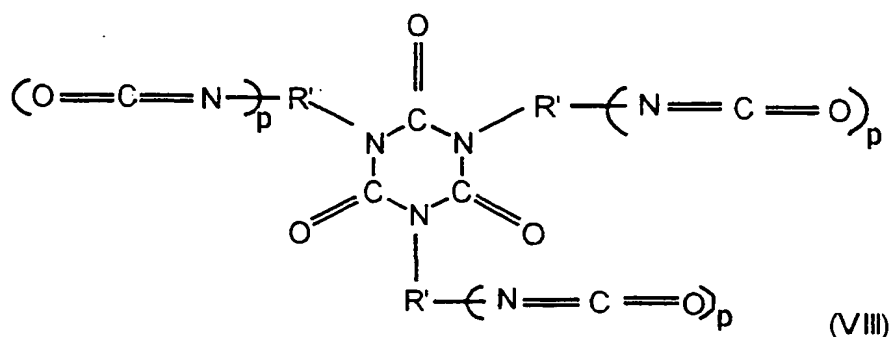
iv) on isole la composition polyisocyanate de faible viscosité comprenant au moins un isocyanate trimère et au moins un isocyanate dimère.

Si on souhaite ajouter un composé de formule générale I telle que définie précédemment, il est préférable de l'ajouter à l'étape ii) ou i).

Lorsque les monomères de départ sont des isocyanates de formule générale VII telle que définie précédemment, on obtient notamment :

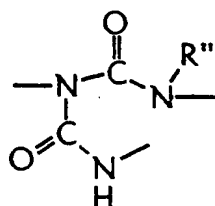
- par cyclotrimérisation, des trimères à cycle isocyanurate de formule générale VIII :





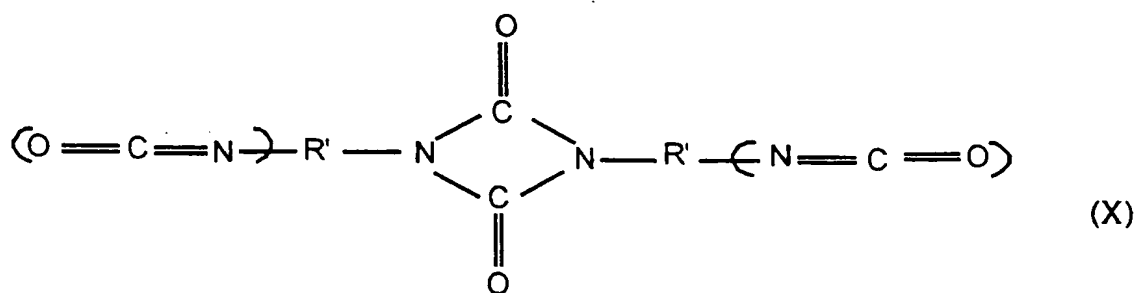
dans laquelle les  $R'$  et  $p$  semblables ou différents sont tels que définis précédemment,  $p$  étant de préférence égal à 1,

- par biurétisation des composés à motif biuret, le motif biuret étant représenté par la formule générale IX suivante :



avec R'' représentant H ou un reste hydrocarboné

- et des dimères à cycle uretidine dione de formule générale X :



dans laquelle  $R'$  et  $p$  semblables ou différents sont tels que définis précédemment.

La synthèse du trimère à motif isocyanurate peut être faite de toute manière connue par l'homme de métier, mais une mention particulière doit être faite des procédés qui utilisent les alcools, notamment comme co-catalyseurs (voir en particulier les techniques visées par la demande FR 2 613 363 et dans

les documents qui y sont cités, notamment le brevet US 4 324 879). Dans ce cas, on peut certes utiliser les composés de formule générale I, II et/ou III simultanément avec le catalyseur de trimérisation. Cette manière n'est toutefois pas très heureuse dans la mesure où il y a un risque que le dimère formé soit transformé par ledit catalyseur en trimère. Aussi est-il préféré de n'ajouter le composé de formule générale I, II et/ou III selon l'invention qu'après destruction dudit catalyseur de trimérisation. Dans le cas du procédé décrit notamment dans la demande de brevet EP 89 297, on utilise toutefois avantageusement les composés de formule I, II, voire III pour détruire le catalyseur de trimérisation. On peut alors utiliser les alcools et/ou les carbamates qui en sont issus comme agent de destruction du composé du catalyseur qui alors silyle une partie des fonctions alcools du composé de formule générale I, II, voire III selon l'invention et/ou des carbamates qui en sont issus.

Si l'on souhaite préparer des trimères à fonction isocyanurate, à partir notamment de diisocyanates monomères, on stoppe la réaction de trimérisation lorsque le taux souhaité de conversion des diisocyanates monomères, essentiellement en trimères, est obtenu et on ajoute au milieu réactionnel tel que défini précédemment le(s) composé(s) de formule générale I et/ou II et/ou III de l'invention.

Les inventeurs ont en outre déterminé que lorsque le catalyseur de trimérisation mis en œuvre était un disilazane ou un dérivé aminosilylé, par exemple de l'hexaméthylidisilazane, celui-ci était détruit par simple addition d'un composé polyhydroxylé de formule générale I de l'invention, en particulier lorsque celui-ci est du pentaérythritol.

Ainsi, après addition des composés de formule I et /ou II et/ou III de l'invention, la réaction est conduite jusqu'à obtention de la viscosité souhaitée correspondant à un taux de dimères déterminé, ou plus généralement jusqu'à obtention du taux de dimères souhaité.

La réaction selon la présente invention présente une caractéristique unique par rapport aux autres réactions de dimérisation, qui est de présenter une très faible production de trimères.

Ainsi, pour la préparation de mélanges de dimères et trimères de l'HDI selon les deux variantes exposées ci-dessus, la réaction est avantageusement effectuée pendant une durée d'environ 1 h 30 à une

température d'environ 150°C, de sorte que le rapport dimères/trimères est d'environ 1/6 à 1/3.

En fin de réaction, on retrouve dans le milieu réactionnel, des polyisocyanates dimères de formule générale X, éventuellement des trimères de formule générale VIII et/ou des biurets, en particulier lorsque la dimérisation est conduite à partir d'un milieu réactionnel comprenant des polyisocyanates trimères de formule générale VIII et/ou des biurets, des carbamates, notamment des carbamates de formule générale II formés entre les composés hydroxylés de formule générale I de l'invention et les diisocyanates monomères de formule générale II et/ou des allophanates de formule générale III, notamment des allophanates formés entre ledit composé polyhydroxylé de formule générale I et les diisocyanates monomères de formule générale II.

La composition ainsi formée étant en outre caractérisée en ce qu'elle est exempte de catalyseur de dimérisation, notamment de type phosphine, aminopyridine, phosphoramidate, (notamment hexaméthyl phosphoramidate), organométallique et amine tertiaire.

La composition selon l'invention comprend de préférence des composés de formule II dans laquelle tous les groupes  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  représentent  $-R'-N=C=O$  avec  $R'$  identiques ou différents, et/ou des composés dans lesquels un seul ou deux de  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  représente le groupe de formule générale IV, les autres étant  $-R'-N=C=O$ , avec  $R'$  identique ou différent.

De préférence, dans les composés de formule III, un seul des groupes  $NX'_1X''_1$ ,  $NX'_2X''_2$  et  $NX'_3X''_3$  représente le groupe de formule V, les autres représentant le groupe  $NX_1H$ ,  $X_1$  étant tel que défini ci-dessus.

Les produits obtenus après élimination des monomères de départ sont de viscosité réduite.

Par "viscosité réduite" au sens de la présente invention, on entend des compositions (poly)isocyanates comprenant un dimère à cycle urétidinedione présentant une viscosité à 25°C abaissée d'au moins 20 %, avantageusement d'au moins 30 %, de préférence d'au moins 50 % par rapport à la même composition polyisocyanate ne comprenant pas d'isocyanate dimère comme mentionné ci-dessus.

Les compositions isocyanates polyfonctionnelles de l'invention se caractérisent ainsi par le fait qu'elles contiennent au moins un polyisocyanate de

fonctionnalité supérieure à deux et un dimère isocyanate à cycle uretidine dione, possédant au moins deux fonctions isocyanates, ce dernier étant obtenu par une réaction thermique en l'absence de catalyseur spécifique de dimérisation, éventuellement en présence d'un composé de formule générale I, II et/ou III.

5 Dans les compositions de l'invention, on constate par ailleurs que la quantité de dimère formé est en équilibre avec les autres molécules polyisocyanates de la composition. La composition isocyanate est donc stable au cours du temps et ne nécessite pas de rectification régulière pour éliminer les monomères qui seraient formés par dissociation du dimère.

10 En particulier, la stabilité est d'autant meilleure que les conditions suivantes sont respectées pour la composition :

- motifs dimères vrais total des fonctions isocyanates  $\leq 30 \%$

Avantageusement ce rapport est inférieur à 15 %, de préférence inférieur à 12 % (masse/masse).

15 Il est de préférence supérieur à 3,5 %, avantageusement 5 % dans le cas des isocyanurates.

Les dimères vrais sont les composés de formule générale X ci-dessus.

20 L'intérêt des procédés de préparation de compositions d'isocyanates polyfonctionnels de l'invention réside également en ce qu'ils ne nécessitent qu'une seule opération d'élimination des monomères de départ, pour obtenir une composition d'isocyanates polyfonctionnels de basse viscosité.

Un autre avantage du procédé de l'invention est qu'il permet d'augmenter le taux de transformation des monomères pour des viscosités  
25 relativement faibles.

De manière typique, pour un taux de transformation de 53%, la viscosité d'une composition comprenant 37 % de trimères vrais d'HDI (à un seul cycle isocyanurate) et 6,6% de dimères vrais (à un seul cycle urétidinedione) d'HDI est de 4694 mPa.s à 25°C, avec une fonctionnalité moyenne de 3,7.

30 Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des produits de plus haute fonctionnalité avec des taux de transformation des monomères élevés tout en gardant des viscosités réduites.

Le taux de transformation (après trimérisation et dimérisation) peut notamment être compris après distillation entre 35 et 55 de préférence 40 et 50 %.

Grâce à l'invention, on peut ajouter au mélange réactionnel issu du procédé de dimérisation selon l'invention un alcool, notamment un polyol, de préférence de formule générale I, ou autre composé possédant au moins une fonction autre qu'isocyanate réactive avec la fonction isocyanate et enchaîner une réaction de condensation avec ce composé, notamment une réaction de carbamatation et/ou d'allophanatation sans détruire le dimère.

Or comme évoqué précédemment, l'homme du métier se serait attendu à ce que se produise une scission du cycle urétidine-dione en deux molécules isocyanates capables de réagir avec des réactifs divers ; le fait que le dimère reste stable dans ces conditions est tout à fait surprenant, notamment après réaction avec un alcool et distillation sous vide.

L'invention a donc également pour objet un procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels comprenant au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione et au moins un autre composé possédant une fonction dérivée de la fonction isocyanate à partir d'isocyanates monomères et d'un autre composé monomère comprenant au moins une fonction autre qu'isocyanate, réactive avec la fonction isocyanate, comprenant les étapes suivantes :

i) on chauffe le milieu réactionnel de départ en l'absence de catalyseur de dimérisation, éventuellement en présence d'un composé de formule générale I, II et/ou III à une température supérieure à au moins 50°C, avantageusement à au moins 80°C, de préférence à au moins 120°C et inférieure à au moins 200°C, avantageusement à au moins 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

ii) on fait réagir le mélange réactionnel de l'étape i) contenant des monomères isocyanates n'ayant pas réagi et un composé comprenant au moins une fonction différente de la fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate, éventuellement en présence d'un catalyseur ;

iii) on élimine du mélange réactionnel de l'étape ii) les isocyanates monomères et, le cas échéant, le composé comprenant au moins une fonction différente de la fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate ;

iv) on isole la composition d'isocyanates polyfonctionnels comprenant au moins un isocyanate dimère à motif uretidine dione et au moins une autre fonction dérivée de la fonction isocyanate.

Par "fonction isocyanate dérivée", on entend notamment les fonctions suivantes: carbamate, urée, biuret, uréthane, urétine dione, isocyanate masquée et allophanate.

Le composé possédant une fonction dérivée de la fonction isocyanate peut être notamment un composé de formule générale II ou III, telle que définie précédemment, auquel cas le composé ajouté à l'étape i) est un composé de formule générale I telle que définie ci-dessus.

Lorsque l'on souhaite une composition finale de prépolymères, préférentiellement de type polyuréthane, il est particulièrement avantageux, pour abaisser la viscosité du mélange, d'ajouter, au stade de la dimérisation, au milieu réactionnel contenant les monomères de départ, outre éventuellement le composé de formule générale I et/ou les composés qui en dérivent, un composé allongeur de chaîne portant au moins deux fonctionnalités, notamment un composé de nature monomérique, oligomérique et/ou polymérique de type diol, diamine ou dicarboxylique.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une composition d'isocyanates comprenant au moins un isocyanate dimère à motif uretidine-dione et au moins un composé possédant une fonction dérivée de la fonction isocyanate à partir d'isocyanates monomères et d'un autre composé comprenant au moins une fonction autre qu'isocyanate réactive avec la fonction isocyanate, comprenant les étapes suivantes :

i) on fait réagir les monomères isocyanates avec un composé comprenant au moins une fonction différente d'une fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate éventuellement en présence d'un catalyseur ;

ii) on chauffe le mélange réactionnel de l'étape i) contenant des monomères isocyanates n'ayant pas réagi en l'absence de catalyseur de dimérisation à une température supérieure à au moins 50°C, avantageusement au moins 80°C, de préférence au moins 120°C et inférieure à au moins 200°C, avantageusement au moins 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

iii) on élimine du mélange réactionnel de l'étape ii) les monomères et, le cas échéant, le composé comprenant au moins une fonction différente de la fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate ;

iv) on isole la composition d'isocyanate comprenant au moins un polyisocyanate dimère et au moins un composé possédant une fonction dérivée de la fonction isocyanate.

Les réactions des étapes respectivement ii) et i) qui viennent d'être décrites ci-dessus pour les deux variantes du procédé selon l'invention consistent avantageusement en réactions de carbamatation, allophanatation, création d'une fonction urée, biuret, uréthane, isocyanate masquée et toute autre fonction dérivée de la fonction isocyanate obtenue par réaction de la fonction isocyanate avec une fonction réactive, avantageusement de nature nucléophile.

Les composés possédant une fonction dérivée de la fonction isocyanate sont notamment de formules générales II et III décrites ci-dessus.

Les réactions mentionnées ci-dessus peuvent également avoir lieu simultanément suivant le ou les composés réactifs nucléophiles et les conditions réactionnelles mises en œuvre.

Parmi les procédés préférés de préparation d'une composition d'isocyanates comprenant outre un isocyanate dimère à motif urétidine-dione, un composé isocyanate dérivé, on peut citer en particulier les procédés de préparation de biurets par réaction dans l'étape ii), le cas échéant i) des monomères isocyanates avec eux-mêmes en présence d'eau.

Des compositions obtenues par un tel procédé contenant au moins un composé biuret et au moins un composé urétidine-dione sont nouvelles et constituent un autre objet de l'invention.

Ces compositions contiennent avantageusement 3 %, de préférence au moins 10 %, de manière encore plus préférée au moins 20 %, en poids de biuret.

Les compositions selon l'invention ne contiennent que peu ou pas de solvant, au plus 40 % en masse par rapport à la masse totale de la composition, avantageusement au plus 25 %, de préférence moins de 10 %, de manière encore plus préférée moins de 5%, voir moins de 1 % en masse. On préfère en tout état de cause les compositions exemptes de solvant.

En outre, parallèlement aux réactions aboutissant à un composé comportant au moins une fonction isocyanate dérivée, on peut également avoir une réaction de (cyclo)trimérisation ou (cyclo)condensation des monomères présents dans le mélange réactionnel. La réaction est alors effectuée dans des conditions appropriées en présence d'un catalyseur de (cyclo)trimérisation ou (cyclo)condensation.

Les compositions ainsi obtenues après élimination des monomères isocyanates et autre(s) composé(s) volatil(s) comprenant une fonction réactive avec la fonction isocyanate présentent également une viscosité abaissée du fait de la présence de l'isocyanate dimère qui joue le rôle de diluant réactif.

Le procédé de l'invention peut être adapté aux divers polyisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques, araliphatiques ou aromatiques ou au mélange de ces divers isocyanates de départ qui peuvent être mono- à polyfonctionnels, mais de préférence difonctionnels (à savoir comportant deux fonctions isocyanates).

Si l'on recherche des compositions de très basse viscosité, on préférera les diisocyanates à chaîne aliphatique présentant des séquences polyméthylène faiblement ramifiées, de préférence non cycliques. Ces monomères représentent au moins la moitié, avantageusement les 2/3, de préférence la totalité en masse des monomères utilisés.

Les isocyanates de départ peuvent comporter d'autres fonctions de préférence ne présentant pas d'hydrogène réactif, notamment des fonctions carbamate, allophanate, urée, biuret, ester, amide, alkoxysilane, isocyanate masquée, etc.

En général, si les monomères de départ n'ont pas été totalement transformés en dimère et, le cas échéant, en un autre polyisocyanate, l'excès de monomères est éliminé par un processus connu de l'homme de l'art tel que, dévolatilisation, distillation sous vide ou selon un processus d'extraction par un gaz à l'état critique ou supercritique tel que décrit dans FR 2 604 433. La température d'élimination du monomère est dépendante du processus mis en jeu et de la température de tension de vapeur de l'isocyanate de départ.

La composition finale comprendra généralement moins de 1 %, avantageusement moins de 0,5 % en masse de monomères par rapport à la masse totale de la composition.



De plus, lorsque le dimère obtenu selon l'invention est porteur de fonctions isocyanates libres, il peut alors subir les mêmes transformations que l'isocyanate monomère parent ou que les autres polyisocyanates porteurs de fonctions isocyanates. Ainsi, les fonctions isocyanates du dimère obtenu sans catalyseur peuvent être transformées comme les autres fonctions isocyanates en fonctions carbamates, allophanates, urées, biurets, etc, en fonction des réactions mises en œuvre sur le mélange d'isocyanates. L'excès d'isocyanate monomère parent est ensuite éliminé selon un processus précédemment cité.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un composé de formule générale I et/ou des produits issus de ce dérivé par réaction avec un composé portant une fonction isocyanate notamment aliphatique, pour la préparation d'isocyanates dimères à partir d'isocyanates monomères notamment aliphatiques, avec un taux de conversion d'au moins 2 %, avantageusement au moins 3%, de préférence au moins 4 % des fonctions isocyanates de départ en fonctions urétidine dione.

Les produits en question issus du composé de formule générale I sont notamment les composés de formule générale II et/ou III tels que définis précédemment.

Certains composés obtenus dans la mise en œuvre du procédé de l'invention sont nouveaux et constituent également un objet de celle-ci.

Ils peuvent être obtenus de manière intermédiaire ou être retrouvés dans le produit réactionnel fini.

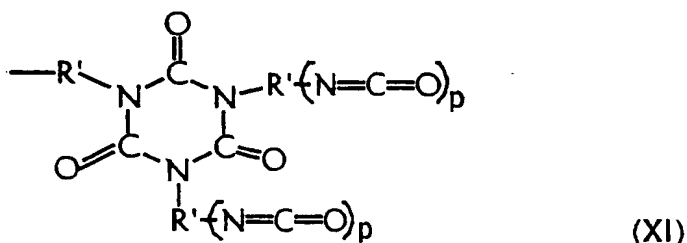
Un premier groupe de ces composés est celui de formule générale III telle que définie ci-dessus dans laquelle au moins un des groupes  $NX'_1X''_1$ ,  $NX'_2X''_2$  et  $NX'_3X''_3$  représente le groupe de formule V telle que définie précédemment, les autres représentant un groupe  $NX_1H$  avec  $X_1$ ,  $X'_1X''_1$ ,  $X'_2X''_2$ ,  $X'_3X''_3$  définis tels que précédemment et  $R^1$  tel que défini précédemment à savoir représentant un groupe R avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe  $CO-NX_1H$  ou un groupe de formule V, telle que définie précédemment.

Avantageusement p est égal à 1 et le composé de formule générale III porte un, deux, trois ou quatre groupes allophanates.

Avantageusement R est un groupe  $(CH_2)_n$  avec n variant de 2 à 8, un groupe norbornyle, cyclohexylméthyle ou 3,3,5-triméthyl cyclohexyl méthyle.

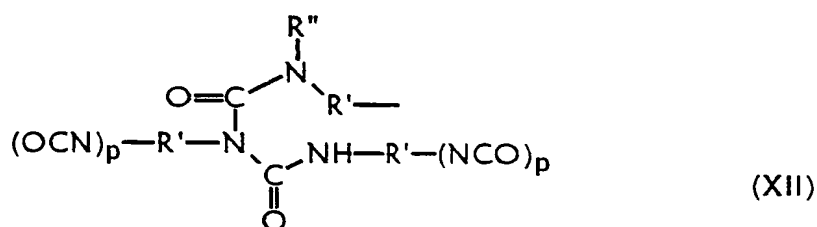
Un second groupe de composés selon l'invention est celui de formule générale III telle que définie précédemment dans laquelle

- les groupes  $NX'_1X''_1$ ,  $NX'_2X''_2$  et  $NX'_3X''_3$  sont choisis parmi un groupe de formule générale  $NX_1H$ , un groupe de formule générale V telle que définie précédemment, un groupe urétidine dione de formule IV, un groupe isocyanurate de formule XI



$R'$  et  $p$  étant tels que définis précédemment.

- un groupe biuret de formule XII



avec  $R''$  représentant H ou un reste hydrocarboné

- $R'$  et  $p$  étant tels que définis précédemment et  $R_2$  représente le groupe R avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe choisi parmi  $\text{CONHX}_1H$ , un groupe de formule VI, un groupe de formule VI, un groupe de formule  $\text{---CO-NH-}$  (groupe de formule IV),  $\text{---CO-NH-}$  (groupe de formule XI) et  $\text{---CO-NH-}$  (groupe de formule XII)
- sous réserve que les composés comportent au moins un groupe carbamate de formule  $NX_1H$ , respectivement  $\text{CONHX}_1H$  et/ou allophanate de formule V, respectivement  $\text{---CO-NH-}$  (groupe de formule V) et au moins un groupe choisi parmi le groupe urétidine dione de formule générale IV, respectivement  $\text{---CO-NH-}$  (groupe de formule générale IV), un groupe isocyanurate de formule générale XI, respectivement  $\text{---CO-NH-}$  (groupe de formule générale XI) et un groupe biuret de formule générale XII, respectivement  $\text{---CO-NH-}$  (groupe de formule générale XIII).

Avantageusement, p représente 1 (les monomères de départ sont des diisocyanates).

On préfère également les composés dans lesquels  $R_1$  représente le groupe  $\text{CH}_2\text{OH}$ .

5            Parmi les composés préférés selon l'invention, on préfère en particulier les dérivés du pentaérythritol comprenant un, deux, trois ou quatre groupes allophanates, et trois, deux, un ou aucun groupe carbamate.

10            Un autre groupe avantageux est celui constitué par les dérivés du pentaérythritol comportant un groupe urétidine dione, les trois autres groupes OH étant substitués par des groupes carbamate et/ou allophanate (notamment ceux comportant deux groupes carbamate et un groupe allophanate).

On peut citer également les composés correspondant dans lesquels le groupement urétidine dione est remplacé par un groupement isocyanurate et/ou biuret.

15            Les homologues correspondants du triméthylolpropane constituent également un groupe de composés avantageux au sens de la présente invention.

20            L'invention n'est pas limitée aux composés de basse viscosité liquides, mais peut conduire à des compositions en poudre si les isocyanates monomères de départ sont choisis judicieusement. Ainsi, si on prend des diisocyanates cycloaliphatiques, on peut obtenir des mélanges comportant au moins un composé à fonction dimère et un composé issu de la transformation de l'isocyanate parent monomère en excès qui, après élimination des composés monomères en excès selon un processus adéquatement choisi et décrit ci-

25            dessus, permet d'obtenir des compositions en poudre.

30            Les compositions isocyanates de l'invention se caractérisent par le fait qu'elles contiennent au moins un composé issu de la transformation d'un dimère obtenu selon le procédé de l'invention et d'au moins un composé issu de la transformation d'un isocyanate ne possédant pas de fonctions dimère, ces composés pouvant éventuellement être des polyisocyanates dont les fonctions sont bloquées par des groupes protecteurs de nature différente ou identique, pouvant subir ensuite une réaction de transformation selon un processus physique (effet thermique) ou chimique ou actinique ("UV curing", "electron beam curing", infra-rouge).

L'invention a notamment pour objet une composition comprenant au moins un composé de formule générale X telle que définie ci-dessus et au moins un composé de formule générale II telle que définie ci-dessus et/ou au moins un composé de formule générale III telle que définie ci-dessus.

5 La composition selon l'invention comprend également de manière avantageuse un composé de formule VIII telle que définie ci-dessus.

Ces produits peuvent servir à la préparation de peintures en poudre ou de compositions de revêtements en poudre ou toute autre application mettant en jeu lesdites compositions de l'invention issues du procédé décrit.

10 Les compositions obtenues selon le procédé et issues de mélanges d'isocyanates aliphatiques et d'isocyanates cycloaliphatiques pouvant conduire à des poudres sont également un objet de l'invention.

De même, les mélanges polyuréthannes contenant au moins un composé porteur d'une fonction dimère obtenu selon le procédé décrit, 15 éventuellement en poudre, font partie de l'invention.

Les polyisocyanates obtenus par le procédé de l'invention sont avantageusement utilisés comme durcisseurs pour la préparation de revêtements, en particulier de peintures et vernis polyuréthannes par réaction des polyisocyanates avec un polyol.

20 A cet effet tous types de polyols conviennent.

De manière surprenante on a toutefois constaté que certains polyols apportaient des avantages appréciables lorsqu'ils étaient mis à réagir avec des polyisocyanates obtenus conformément à la présente invention.

Ces polyols peuvent être de nature acrylique ou polyester.

25 Lorsqu'on utilise un polyol de nature acrylique, on préfère que celui-ci réponde aux conditions suivantes pour un extrait sec (ES) compris entre 75-80%, en poids.

- Mw (poids moléculaire moyen en poids) non supérieur à 10000, avantageusement non supérieur à 5000, de préférence non supérieur à 2000.

30 On préfère Mw inférieur à 10000 avantageusement inférieur à 5000, de préférence inférieur à 2000.

- Mn (poids moléculaire moyen en nombre) non supérieur à 5000, avantageusement non supérieur à 3000, de préférence non supérieur à 800.

On préfère Mn inférieur à 5000, avantageusement inférieur à 3000, de préférence inférieur à 800.

- Mw/Mn (rapport de dispersité) non supérieur à 5, avantageusement non supérieur à 3, de préférence non supérieur à 2.

5 On préfère Mw/Mn inférieur à 5, avantageusement inférieur à 3 de préférence inférieur à 2.

- nombre d'OH/molécule supérieur ou égal à 2, avantageusement supérieur à 2.

Pour plus de détail, on peut se rapporter à la norme ASTM-E222.

10 Les Mn et Mw sont obtenus avantageusement par chromatographie d'exclusion perméation sur gel en prenant le styrène comme étalon.

On préfère des polyols obtenus par polymérisation d'hydroxy-alkyl(meth)acrylates, notamment hydroxyéthyl(meth)acrylate et hydroxypropyl(meth)acrylates.

15 Sont tout particulièrement préférées les résines commercialisées sous les dénominations JONCRYL SCX 922 (Johnson Polymers) et SYNOCURE 866 SD (Cray valley).

Lorsque les polyols sont de nature polyester on préfère ceux ayant 100 % d'ES et une viscosité non supérieure à 10000 mPa.s, avantageusement  
20 non supérieure à 5000 mPa.s, de préférence non supérieure à 1000 Pa.s, dont le Mw est généralement compris entre 250 et 8000.

Pour obtenir une viscosité satisfaisante, il est également possible d'ajouter au polyol avant ou après mélange avec le polyisocyanate un solvant réactif (autre qu'un dimère vrai).

25 Avantageusement on utilise une quantité de diluant réactif non supérieure à 30%, avantageusement non supérieure à 20 %, de préférence non supérieure à 10% en masse par rapport à la masse sèche du polyol.

Des avantages considérables en termes de propriétés du revêtement final sont déjà obtenus pour une quantité de solvant réactif inférieur à  
30 10 % en poids. Ces propriétés notamment la vitesse de séchage, la dureté du revêtement et la résistance aux chocs sont encore excellentes lorsque la quantité de solvant réactif est abaissée y compris en l'absence de solvant réactif.

Un autre objet de l'invention est constitué par les compositions pour application simultanée ou successive comprenant :

- un polyisocyanate obtenu par le procédé de l'invention, et
- un polyol tel que défini ci-dessus.

Les compositions obtenues par le procédé de l'invention peuvent être utilisées dans des formulations aqueuses de revêtement, en étant mises en suspension, en émulsion ou en dispersion, ou solubilisées par le greffage d'agents hydrophiles ou par addition de composés tensioactifs.

Les compositions de l'invention peuvent subir une réaction de masquage temporaire partielle ou totale des fonctions isocyanates avec un ou un mélange d'agents de masquage.

Les fonctions isocyanates peuvent ensuite être restaurées par application d'un processus physicochimique tel que l'augmentation de la température ou transformées ou polymérisées par application d'un processus physicochimique tel qu'un rayonnement ultra-violet.

Les compositions selon l'invention peuvent également se présenter sous forme de suspensions.

Elles peuvent comprendre outre les composants décrits ci-dessous:

- éventuellement un ou plusieurs composé(s), minéral(aux) ou organique(s) présentant une fonction de pigmentation, de charge, un agent matant, ou tout autre additif destiné à faciliter l'application du revêtement ou à améliorer les propriétés du revêtement, telle que par exemple un agent d'étalement, un agent "cicatrisant", etc...

- éventuellement, un ou des catalyseurs,

- éventuellement un ou des agents de surface permettant une amélioration de la mise en oeuvre de la formulation tels que, par exemple, un agent doué de propriété tensioactive, un agent anti-mousse, un solvant, une solution aqueuse dont le pH est éventuellement ajusté.

Ces compositions ont des applications dans divers domaines, tels que les revêtements, mousses, enduits, matériaux de construction adhésifs, colles, industrie du vêtement, des cosmétiques, applications médicales ou agrochimiques, formulations de principes dits actifs, etc.

Les exemples ci-après illustrent l'invention.

Sauf indications contraires, les pourcentages sont donnés en poids.

**EXEMPLE 1 :**

**Cinétique de formation du dimère de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) par chauffage à 140°C.**

5 Dans un réacteur de 500 ml, muni d'un réfrigérant et chauffé par un bain d'huile, on introduit sous agitation 300 g d'HDI.

On porte le milieu réactionnel à 140°C et on mesure le dimère d'HDI formé après 1, 2, 3, 4, 5 et 6 heures.

Les résultats sont rapportés au tableau ci-dessous :

10

Espèce	1 heure (%)	2 heures (%)	3 heures (%)	4 heures (%)	5 heures (%)	6 heures (%)
HDI	97,8	96,7	95,6	94,7	94,1	93,4
Dimère	1,5	2,5	3,4	4,1	4,7	5,1
Biuret	0,5	0,6	0,7	0,9	0,9	1,1
Lourds	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4

**EXEMPLE 2 :**

15 **Cinétique de formation du dimère de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) par chauffage à 150°C.**

Dans un réacteur double enveloppe de 0,5 l chauffé au moyen d'un bain Huber avec une régulation de température au moyen d'une sonde externe, on introduit sous agitation 350 g d'HDI. On chauffe le mélange réactionnel à 150°C et on effectue des prélèvements à 2 heures 30, 5 heures et 7 heures 30.

20 Le dimère est dosé en IR (infra-rouges). Les résultats sont les suivants :

Tableau 1 :

Temps de réaction	Quantité de dimère HDI (en %)
Départ	0,08
2 heures 30	4,6
5 heures	5,8
7 heures 30	6,2

**EXEMPLE 3 :****Cinétique de formation du dimère d'HDI à 160°C.**

On procède comme pour l'exemple 1 sauf que l'on ajoute 300 g d'HDI et que le milieu réactionnel est porté à la température de 160°C. On dose l'HDI dimère à 30 minutes, 1 heure, 1 heure 30, deux heures, deux heures 30 et trois heures.

Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-après :

Tableau 2 :

Départ	% d'HDI dimère obtenu	HDI résiduel (%)	Biuret (%)	Lourds
30 minutes	2,4	97,3	0,3	-
1 heure	3,5	95,8	0,5	0,2
1 heure 30	4,2	95,0	0,6	0,2
2 heures	4,4	94,6	0,7	0,3
2 heures 30	4,6	94,3	0,8	0,3
3 heures	4,8	93,9	0,9	0,4

**EXEMPLE 4 :****Préparation d'une composition d'hexaméthylène diisocyanate trimère (HDT) comprenant de l'HDI dimère**

Dans un réacteur de 1 litre muni d'une colonne réfrigérante et chauffé au moyen d'un bain d'huile, on introduit sous agitation 1 000 g d'HDI.



Le milieu réactionnel est chauffé pendant 1 heure 30 à 160°C. On ajoute ensuite 10 g (1 % en poids) d'HMDZ (hexaméthylidisilazane). Le milieu réactionnel est chauffé pendant 30 minutes à 140°C puis refroidi. Lorsque la température atteint 88°C, 5,5 g de n-butanol sont ajoutés. Après une heure de réaction, le produit est purifié par distillation sous vide. On obtient les résultats suivants :

Tableau 3 :

Espèces	Chauffage 1 H 30 à 160°C	Trimérisation HMDZ, blocage butanol	Distillation (résidus)	Distillation (produit récupéré)
HDI	95,2 %	76,0 %	94,1 %	0,5 %
Monocarbamate de butyle	-	0,9 %	1,1 %	0,8 %
Dimère	4,3 %	3,7 %	1,0 %	14,2 %
Trimère	0,5 % *	13,2 %	2,7 %	56,3 %
Bis-trimère		4,6 %	0,9 %	20,6 %
Lourds		1,6 %	0,2 %	7,6 %

\* Pour l'échantillon de départ, les 0,5 % correspondent à du biuret majoritaire et du bis-dimère.

Les lourds sont comptabilisés en tris-trimère. Le massif bis-trimère (composé majoritaire) comprend des tétramères (trimère-dimère) et de l'imino-trimère.

La composition résultante présente une viscosité à 25°C de 509 cps (509 mPa.s).

#### **EXEMPLE 5 :**

**Synthèse d'un polyisocyanate à base trimère isocyanurate de HDI et de dimère de HDI.**

Dans un réacteur on charge 1000 g de HDI, on chauffe 3 heures sous agitation à 150°C pour former le dimère sans catalyseur de dimérisation. Le TT (taux de transformation) en HDI mesuré par dosage des fonctions isocyanates est de 5,1 %. La température du milieu réactionnel est diminuée à 130°C et 10 g d'hexaméthylidisilazane sont ajoutés au milieu réactionnel. La température du milieu réactionnel est alors portée à 140°C. La réaction de trimérisation est

réalisée pendant 1 h 50. Le taux de transformation global de l'HDI est de 38 % mesuré par la méthode de dosage des fonctions isocyanates. Le catalyseur est détruit par addition du n-butanol (4,6 g) à 80°C. Après 20 minutes, le mélange réactionnel est purifié par distillation sous vide des monomères en excès et donne 320 g d'un mélange de polyisocyanates de viscosité 935 mPa.s à 25°C, de titre NCO (en moles de NCO pour 100 g de composé) de 0,54 et de fonctionnalité 3,3.

La composition est présentée dans le tableau ci-après.

Espèce	% en poids
HDI	0,24
Monocarbamate de n-butyle et d'HDI	0,5
Dimère vrai de HDI	11,3
Trimère vrai de HDI	51,3
Bis trimère	25,2
Lourds	11,46

#### **EXEMPLE 6 :**

**Synthèse d'un polyisocyanate à base trimère isocyanurate de HDI et de dimère de HDI.**

Dans un réacteur on charge 2017 g de HDI, on chauffe 3 heures sous agitation à 150°C pour former le dimère. Le TT en HDI mesuré par dosage des fonctions isocyanates est de 4,9 %. La température du milieu réactionnel est diminuée à 110°C et 24,2 g d'hexaméthylidisilazane sont ajoutés au milieu réactionnel. La température du milieu réactionnel est alors portée à 140°C. La réaction de trimérisation est réalisée pendant 2 h 15. Le taux de transformation global de l'HDI est de 44,4 % mesuré par la méthode de dosage des fonctions isocyanates. Le catalyseur est détruit par addition de n-butanol (11,1 g) à 80°C. Après 20 minutes, le mélange réactionnel est purifié par distillation sous vide des monomères en excès et donne 765 g d'un mélange de polyisocyanates de viscosité 1848 mPa.s à 25°C, de titre NCO (en moles de NCO pour 100 g de composé) de 0,52 et de fonctionnalité 3,55.

La composition est présentée dans le tableau ci-après.

Espèce	% en poids
HDI	0,2
Monocarbamate de n butyle et d'HDI	0,3
Dimère vrai de HDI	7,6
Trimère vrai de HDI	46,2
Bis trimère	25,1
Lourds	20,2

Le polyisocyanate standard (exemple comparatif 8) présente une viscosité bien plus élevée (30 % supérieure pour l'exemple 6 et 2,5 fois supérieure pour l'exemple 5) que le mélange polyisocyanate obtenu selon l'invention et ce pour un taux de transformation en HDI bien plus faible.

On montre ainsi l'effet bénéfique de faire la réaction de dimérisation sans catalyseur de dimérisation avant la réaction de trimérisation.

On montre également que le catalyseur de trimérisation n'est pas désactivé par la présence de dimère de HDI puisque le taux de transformation de l'HDI est élevé et ce pour un même taux de catalyseur, voir un taux légèrement inférieur.

#### **EXEMPLE 7 :**

**Synthèse d'un polyisocyanate à base trimère isocyanurate de HDI et de dimère de HDI.**

On procède comme pour l'exemple 5 à la différence que l'on travaille sur 1104 g de HDI. La trimérisation est faite avec 43 g de catalyseur HMDZ et est arrêtée par addition de 15,2 g de n butanol quand le taux de transformation de l'HDI, mesuré par dosage des fonctions isocyanates et de 53 %.

Après distillation des monomères de départ, le mélange polyisocyanates présente une viscosité de 4694 mPa.s à 25°C, un titre NCO (en mole de NCO pour 100 g de composé) de 0,50 et une fonctionnalité de 3,7.

Le mélange standard (exemple comparatif 9) présente une viscosité bien plus élevée (2,5 fois plus élevée) que le mélange polyisocyanate obtenu selon l'invention et ce pour un taux de transformation en HDI bien plus faible.

On montre ainsi l'effet bénéfique de la réaction de dimérisation sans catalyseur de dimérisation effectuée avant la réaction de trimérisation.

On montre également que le catalyseur de trimérisation n'est pas désactivé par la présence de dimère de HDI puisque le taux de transformation de l'HDI est élevé.

#### **EXEMPLE 8 :**

**Synthèse d'un polyisocyanate HDT standard (exemple comparatif).**

On réalise une réaction de trimérisation classique sur 5 kg d'HDI en utilisant 1,2 % (poids/poids) d'hexaméthylidisilazane comme catalyseur à 120°C pendant 2 h 30 sans faire la réaction de dimérisation avant ou après la réaction de trimérisation. Le taux de transformation (TT) de l'HDI est de 30% environ. Après blocage du catalyseur par le n butanol et élimination de l'HDI par distillation sous vide, on obtient un produit qui présente une viscosité de 2400 mPa.s, un titre NCO (en mole de NCO pour 100 g de composé) de 0,52, et une fonctionnalité de 3,4.

#### **EXEMPLE 9 :**

**Synthèse d'un polyisocyanate HDT de haute viscosité (exemple comparatif).**

On procède comme pour l'exemple 7 mais on utilise 1400 g de HDI et 2,5 % en poids de catalyseur HMDZ. La réaction est menée à 120°C pendant 2 H 15 sans faire la réaction de dimérisation avant ou après la réaction de trimérisation. On arrête la cyclotrimérisation quand le taux de transformation de l'HDI est de 54 %, par addition de 20 ml de n butanol à 80°C. Après élimination de l'HDI par distillation sous vide, on obtient un produit HDT qui présente une viscosité de 12700 mPa.s, un titre NCO (en mole de NCO pour 100 g de composé) de 0,48.

#### **EXEMPLE 10 :**

### Préparation d'une composition d'hexaméthylène diisocyanate trimère (HDT) comprenant de l'HDI dimère

Dans une installation identique à celle de l'exemple 3, on ajoute 900 g d'HDI et 9 g d'HMDZ (1 % en poids). On chauffe le milieu réactionnel pendant 30 minutes à 140°C puis, sans bloquer la réaction, on chauffe pendant deux heures 30 à 150°C pour réaliser le dimère. A la fin de la réaction, les monomères sont évaporés. On récupère 240 g de produit final. Le taux de transformation de l'HDI est de 17,9 % après 30 minutes à 140°C et 33,6 % après 2 heures 30 à 150°C.

Les résultats des analyses de la composition du milieu réactionnel sont rapportés au tableau 4 ci-après.

Tableau 4

Espèces	Après 30 minutes de réaction (trimérisation)	après 2 heures 30 de chauffage à 150°C (dimérisation avant distillation)
HDI	82,1 %	66,4 %
Dimère	0,82 %	3,0 %
Trimère	12,7 %	18,1 %
Imino-trimère	0,73 %	0,86 %
Bis-trimère	2,8 %	7,6 %
Lourds	0,63 %	3,7 %

La composition polyisocyanate finale présente, après distillation des monomères, une viscosité à 25°C de 1 200 cps (1 200 mPa.s).

### EXEMPLE 11 :

**Etude comparative des cinétiques de formation du dimère de NBDI et du dimère de l'HDI.**

De la même manière que pour l'exemple 3, on a préparé du dimère de NBDI en chauffant du NBDI à 160°C.

Les résultats sont rapportés au tableau ci-après :

Temps en min	% dimère NBDI à 160°C	% dimère HDI à 160°C
0	0	0
30	2,6	2,4
60	3,75	3,5
90	4,17	4,2
120	4,25	4,4
150	4,45	4,6
180	4,35	4,8

Les cinétiques respectives de formation du dimère d'HDI et du dimère de NBDI sont illustrées dans la figure annexée.

On constate que le NBDI a une réactivité comparable à celle de l'HDI pour ce qui concerne la dimérisation sans catalyseur.

#### **EXEMPLE 12 :**

##### **Synthèse d'un mélange biuret de HDI (HDB) et dimère de HDI.**

On chauffe 1000 g de HDI pendant 3 heures à 150°C pour faire une réaction de dimérisation (TT en HDI 5 %). On réalise sur le mélange obtenu la synthèse d'un polyisocyanate biuret telle que décrit dans la demande de brevet FR 86 12 524 (Rhône Poulenc).

Après réaction (TT en HDI de 45 %), on élimine sous vide l'HDI monomère ainsi que les autres composés volatils (solvants/catalyseur acide). Le mélange polyisocyanate contient du biuret et du dimère vrai (15% en poids) et présente une viscosité de 4500 mPa.s à 25°C et un titre NCO (en mole de NCO pour 100 g de composé) de 0,53.

A titre de comparaison un polyisocyanate HDB standard (produit commercial) obtenu par le même procédé que décrit dans le brevet mentionné ci-dessus, sans réaction de dimérisation avant ou après réaction de biurétisation, présente une viscosité de 9000 mPa.s à 25°C et un titre NCO (en mole de NCO pour 100 g de composé) de 0,52.

Le produit HDB standard présente donc une viscosité bien plus élevée (deux fois plus élevée) que le mélange polyisocyanate obtenu par le procédé dimérisation biurétisation enchaîné.

On montre également que le catalyseur de biuréisation n'est pas désactivé par la présence de dimère de HDI.

**EXEMPLE 13 :**

**Préparation d'une composition d'isophorone diisocyanate (IPDI) dimère et de carbamate de pentaérythritol et d'IPDI.**

Dans un réacteur on chauffe pendant 7 heures à 150°C, 300 g d'IPDI et 0,75 g de pentaérythritol.

On analyse le mélange réactionnel obtenu et on constate la formation de 2,3 % en poids de dimère d'IPDI et de 2,5 % en poids de carbamate de pentaérythritol et d'IPDI.

**EXEMPLE 14 :**

**Préparation d'une composition d'HDI dimère/prépolymère carbamate d'HDI et de pentaérythritol.**

Dans un réacteur thermostaté de 6l, équipé d'un agitateur de type demi-lune, d'un réfrigérant et d'ampoules d'addition, on introduit successivement à température ambiante 4942,3 g de HDI et 100,1g de pentaérythritol, sous une atmosphère inerte d'azote.

Le milieu réactionnel est agité et chauffé progressivement à une température de 140°C. Après 1h 50, l'analyse infra rouge sur un prélèvement de masse réactionnelle indique la présence de bandes allophanates, carbamates, et dimères. Après 2h 35 à 140°C, le milieu devient translucide avec présence d'insolubles. Après 4 h 20 de réaction, l'analyse infra rouge sur un prélèvement de masse réactionnelle indique la présence de bandes allophanates, carbamates, et une forte bande due au dimère. Après 5 h 11 de réaction à 140°C environ, on arrête le chauffage et on laisse refroidir le milieu réactionnel. On filtre les insolubles (masse récupérée de 3,7g) et la solution ainsi filtrée est distillée sur film raclant sous vide de 0,5 à 1 mbar, à une température de 160°C et avec un débit d'alimentation compris entre 1200 et 2300 ml par heure. Le produit récupéré (1340 ml) est une deuxième fois distillé dans les mêmes conditions sauf

pour le débit d'alimentation qui est réduit (débit compris entre 500 et 1200 ml par heure). La masse de produit récupéré est de 819 g. Le titre en fonctions NCO est de 0,499 mole pour 100g du mélange, le pourcentage d'HDI monomère résiduel est de l'ordre de 2 %. Ce mélange subit alors une troisième distillation. On

5 récupère ainsi 742,7 g de composition de polyisocyanates dont le titre en fonctions NCO est de 0,482 mole pour 100 g du mélange, soit un pourcentage massique de 20,24 %, le pourcentage d'HDI monomère résiduel est de 0,16 % et la viscosité du mélange brut final est de 11544 mPas à 25°C.

La composition du mélange est déterminée après chromatographie

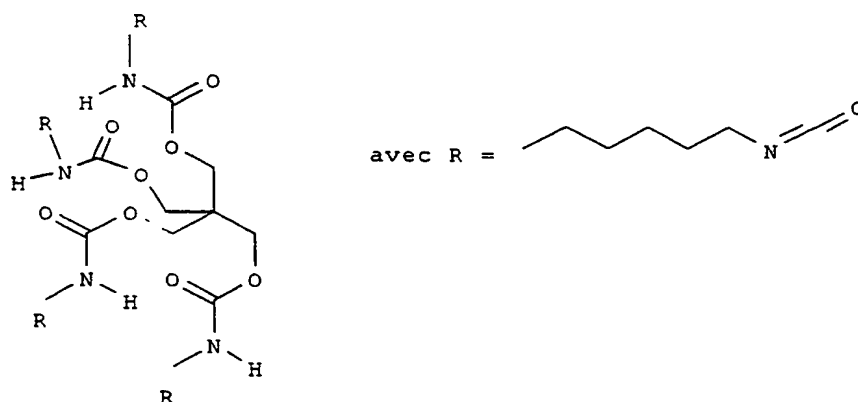
10 séparative et analyse structurale par infra rouge sur les fractions éluées.

Produit identifié dans la composition	Quantité mesurée en %
HDI résiduel	0,11
Dimère vrai	20,2
Bis dimère vrai*	0,65
Carbamate vrai d'HDI**	33,2
Pentamères***	18,3
Lourds****	27,54
biuret	inférieur à 0,5
Fonctions hydroxyles décelables	0

\* Le bis dimère vrai est calculé sur la trace spécifique bis dimère.

\*\* Le carbamate vrai d'HDI a une masse moléculaire de 808 et est représenté par

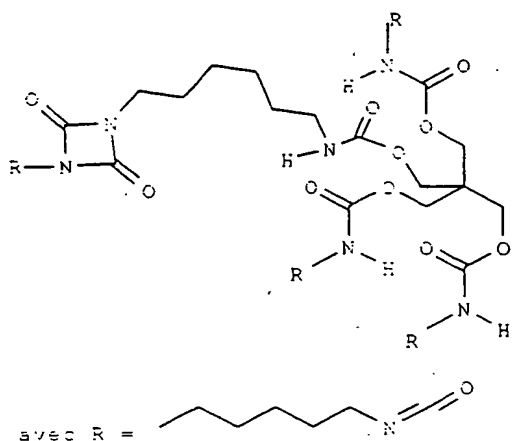
15 la structure suivante



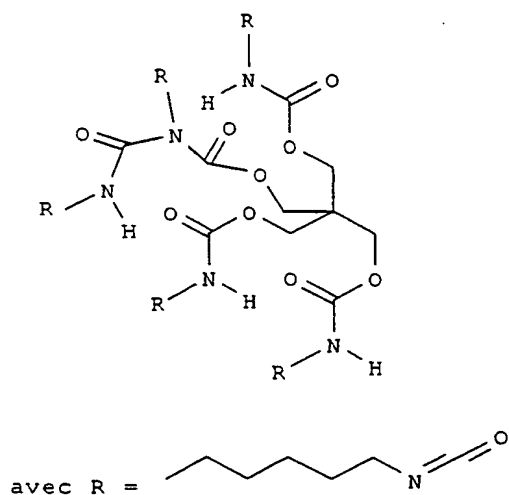
\*\*\* Le massif de pentamères correspond à un mélange de carbamate de dimère pentaérythritol et d'HDI (1), de masse moléculaire 976 et de fonctionnalité 4 et

20 d'allophanate d'HDI et de pentaérythritol (2) de masse moléculaire de 976 et de fonctionnalité 5.



**molécule 1**

5

**molécule 2**

10

\*\*\*\* Les lourds présentent des bandes carbamate, allophanate et dimère.

La composition finale après distillation de l'HDI présente une fonctionnalité moyenne de 4 pour une de concentration de 80 % en masse de dérivés d'HDI et de pentaéthythritol et de 20 % de dimères, et ce pour une

15

viscosité très faible pour ce type de prépolymère.

**EXEMPLE 15 :**

**Préparation d'une composition d'HDI dimère/prépolymère HDI et de pentaérythritol**

5 Le même mode opératoire que l'exemple 14 est repris.

On travaille avec 148,2 g de HDI et 3,042g de pentaérythritol avec une température du milieu réactionnel de 120°C.

10 L'analyse infra rouge réalisée après 1H 50 de réaction, indique la présence de fonctions carbamates, allophanates et dimères. La bande des fonctions dimère est plus importante que la bande correspondant aux fonctions carbamates / allophanates, indiquant une forte quantité de dimère.

15 **EXEMPLE 16 :**

**Préparation d'une composition d'HDI dimère/prépolymère HDI et de pentaérythritol.**

Le même mode opératoire que l'exemple 14 est repris.

20 On travaille avec 148,5 g de HDI et 3,068 g de pentaérythritol avec une température du milieu réactionnel de 160°C.

L'analyse infra rouge réalisée après 1H 28 de réaction, indique la présence de fonctions carbamates, allophanates et dimères. Cette fois, les bandes correspondant aux fonctions carbamates / allophanates sont de plus forte intensité que les bandes des fonctions dimère, ce qui indique que la quantité de dimère formé est plus faible à haute température.

**EXEMPLE 17 :**

30 **Préparation d'une composition d'HDI dimère/prépolymère HDI et de pentaérythritol.**

Le même mode opératoire que l'exemple 14 est repris.

On travaille cette fois avec un rapport HDI / OH = 5. On charge, 148,6 g de HDI et 6,016 g de pentaérythritol avec une température du milieu réactionnel comprise entre 137 et 143°C.

L'analyse infra rouge réalisée après 2H 35 de réaction, indique la présence de fonctions carbamates, allophanates et dimères. Cette fois, les bandes correspondant aux fonctions carbamates / allophanates sont de plus forte intensité que les bandes des fonctions dimère, ce qui indique que la quantité de dimère formé est plus faible.

#### **EXEMPLE 18 :**

**Préparation d'une composition d'HDI dimère/prépolymère HDI et de pentaérythritol.**

Le même mode opératoire que l'exemple 14 est repris.

On charge, 149,53 g de HDI et 1,523 g de pentaérythritol. La réaction est menée à une température du milieu réactionnel de 152°C environ pendant 7H30.

L'analyse infra rouge indique la présence de bandes correspondant aux fonctions carbamates / allophanates, et dimères.

#### **EXEMPLE 19 :**

**Préparation d'une composition d'HDI dimère/prépolymère HDI et de triméthylolpropane.**

Le même mode opératoire que l'exemple 14 est repris.

On travaille cette fois avec le triméthylolpropane. On charge, 151,01 g de HDI et 4,08 g de triméthylolpropane. Il est nécessaire de travailler à une température de réaction plus élevée pour voir la formation importante de dimère. La température du milieu réactionnel est comprise entre 140°C et 160°C.

L'analyse infra rouge indique la présence de bandes correspondant aux fonctions carbamates / allophanates, et dimères.

**EXEMPLE 20 : (exemple comparatif)**

Dans un réacteur de 3 l équipé comme pour l'exemple 14, on introduit successivement 2101,5 g de HDI, 299,15g de 4,4' isopropylidène dicyclohexanol. Le mélange réactionnel est chauffé 1 heure à 80°C et 45 minutes à 102°C environ. Le produit obtenu est loupé deux fois à une température de 160°C et sous 0,5 mbar. Le produit récupéré présente un titre en fonctions NCO de 0,288 soit 12,1 %, un titre en HDI monomère résiduel de 0,02 %. La viscosité du mélange n'a pas pu être mesurée car le produit est par trop visqueux.

L'analyse infra rouge indique que la quantité de fonctions dimères dans le produit obtenu reste relativement faible. A cette température, il convient de mener la réaction avec des durées plus longues pour obtenir des quantités substantielles de dimères en l'absence de promoteur de type pentaérythritol.

Cet exemple montre que les polyuréthanes à fonctions isocyanates obtenus selon un procédé classique donne des compositions de polyisocyanates visqueuses.

**EXEMPLES DE FORMULATIONS****EXEMPLE 21**

Une formulation de vernis a été réalisée à partir de la composition obtenue dans l'exemple 14.

Pour ce faire, un mélange de deux polyols commercialisés par la société Jäger a été utilisé. L'extrait sec (ES) est de 90 %, le titre en fonctions hydroxyles (% OH) est de 3.97 (en masse sur la masse sèche).

Ce mélange de polyols a été retenu pour ses faibles propriétés structurantes et ses capacités à réduire l'apport de solvant dans la formulation, par souci de la baisse du taux de composés organiques volatils (COV).

Deux formulations ont été réalisées: l'une avec 0.05 % de catalyseur (DBTL), et l'autre sans catalyseur.

Composants	A	B
Jagotex F262/Jagapol PE350 (50/50 en masse)	44.06	43.99
Composition exemple 14	20.20	20.28
DBTL (10% dans BuAc/EEP <sub>2</sub> 3éthyl éthoxy propionate 8:2)	0	0.30
Solvant (BuAc/Solvesso 100 6:4)	35.38	35.61

L'ajustement de viscosité a été effectué à la coupe FORD n°4, de sorte que l'on ait environ 25 secondes sur la composition avant application.

5 Les applications ont été réalisées au tire-films avec une barre d'application de 200µm (humide) sur plaque de verre.

Le séchage a eu lieu de la façon suivante:

\* Plaques A : 30 min de séchage à température ambiante, puis 3 heures à 100°C.

10 \* Plaques B : 30 min de séchage à température ambiante, puis 1 heure à 100°C.

Les films obtenus ont un bon tendu (légère peau d'orange) et ne présentent aucun défaut de surface par ailleurs.

15 La dureté du feuil a été mesurée 4 et 7 jours après l'application selon la Norme NFT 30-016 (Pendule de Persoz).

#### Résultats :

Plaques	A	B
ES%	59.9	59.9
COV (g/l)	387	387
Pot-Life	30h	1h20
Dureté Persoz		
To + 4j (T = 21.5°C, Hr = 55%)	159	190
To + 7j (T = 21.2°C, Hr = 40%)	170	188

20 On remarque que les valeurs de C.O.V. sont très faibles et sont en dessous des valeurs réglementaires exigées.

#### EXEMPLE 22 :

25 Une formulation de vernis a été réalisée à partir de la composition obtenue à l'exemple 4 par mélange des ingrédients suivants (en partie en poids)

- Polyisocyanate Ex 4 :

23

- Synocure 866 SD : 65
- Solvant (AcBu/Solvesso 100 : 60/40) : 14
- DBTL (1/1000 dans Solvesso 100) : 18

La teneur en COV de la composition était de 418 g/l.

5 Les vernis ont été appliqués à la jauge 200 µm sur des plaques de verre.

La dureté Persoz a été mesurée après 1, 3 et 7 jours de séchage en salle conditionnée à température ambiante (TA) sur des films n'ayant pas subi d'étuvage préalable et sur des films ayant séjourné 30 minutes à 60°C.

10 Les résultats sont les suivants

Test	Dureté Persoz
To + 24 H (T. A)	52
To + 24 H (30 min, 60°C)	69
To + 3 J (T. A)	167
To + 3 J (30 min, 60°C)	183
To + 7 J (T. A)	205
To + 7 J (30 min, 60°C)	230

Les revêtements polyuréthannes obtenus présentent une excellente résistance à la méthyl-éthyl cétone et aux acides.

## REVENDEICATIONS

5

1. Procédé de préparation d'une composition (poly)isocyanate de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione à partir d'isocyanates monomères de départ, caractérisé en ce que l'on chauffe le milieu réactionnel de départ, en l'absence de catalyseur de dimérisation, à une température d'au moins 50°C et d'au plus 200°C pendant une durée d'au plus 24 heures.

10

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on chauffe le milieu réactionnel de départ à une température d'au moins 80°C, de préférence d'au moins 120°C et d'au plus 170°C.

15

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on chauffe le milieu réactionnel selon un gradient de température décroissant.

20

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la durée de chauffage est d'au moins 5 minutes, de préférence d'au moins 30 minutes, et d'au plus 24 heures, de préférence d'au plus 5 heures.

25

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'à la fin de la réaction de dimérisation, le monomère de départ est éliminé, notamment par distillation.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 pour la préparation en continu d'une composition comportant au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione, caractérisé en ce qu'à l'issue de la réaction de dimérisation, on soutire les monomères n'ayant pas réagi et on les recycle vers l'étape de dimérisation.

30

7. Procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comportant au moins un isocyanate trimère à motif isocyanurate et/ou biuret et au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione à partir d'isocyanates monomères de départ, et éventuellement d'autres monomères comprenant les étapes suivantes :

i) on chauffe le milieu réactionnel de départ en l'absence de catalyseur de dimérisation, à une température d'au moins 50°C, avantageusement d'au moins 80°C, de préférence d'au moins 120°C, et d'au plus 200°C, avantageusement d'au plus 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

ii) on fait réagir le mélange réactionnel de l'étape i) contenant des monomères n'ayant pas réagi avec un catalyseur de (cyclo)trimérisation ou (cyclo)condensation, dans les conditions de (cyclo)trimérisation ou (cyclo)condensation;

iii) on élimine du mélange réactionnel de l'étape ii) les monomères de départ n'ayant pas réagi ;

iv) on isole la composition d'isocyanates polyfonctionnels de faible viscosité comprenant au moins un isocyanate trimère et au moins un isocyanate dimère.

8. Procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comportant au moins un isocyanate trimère à motif isocyanurate et/ou biuret et au moins un isocyanate dimère à motif urétidine-dione, à partir d'isocyanates monomères de départ, et éventuellement d'autres monomères comprenant les étapes suivantes :

i) on fait réagir les monomères de départ, avec un catalyseur de (cyclo)trimérisation ou (cyclo)condensation dans les conditions de (cyclo)trimérisation ou (cyclo)condensation ;

ii) on chauffe le mélange réactionnel de l'étape i) contenant des isocyanates monomères n'ayant pas réagi, en l'absence de catalyseur de dimérisation, à une température d'au moins 50°C, avantageusement d'au moins 80°C, de préférence d'au moins 120°C, et d'au plus 200°C, avantageusement d'au plus 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

iii) on élimine du mélange réactionnel de l'étape ii) les monomères de départ n'ayant pas réagi ;

iv) on isole la composition d'isocyanates polyfonctionnels de faible viscosité comprenant au moins un isocyanate trimère et au moins un isocyanate dimère.



9. Procédé de préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère à motif uretidine-dione et au moins un autre composé possédant une fonction dérivée de la fonction isocyanate, à partir d'isocyanates monomères et d'un autre composé comprenant au moins une fonction autre qu'isocyanate réactive avec la fonction isocyanate, comprenant les étapes suivantes :

i) on chauffe le milieu réactionnel de départ en l'absence de catalyseur de dimérisation à une température supérieure à au moins 80°C, avantageusement au moins 120°C, de préférence au moins 130°C et inférieure à au moins 200°C, avantageusement au moins 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

ii) on fait réagir le produit réactionnel de l'étape i) contenant des monomères isocyanates n'ayant pas réagi et un composé comprenant au moins une fonction différente de la fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate, éventuellement en présence d'un catalyseur ;

iii) on élimine du produit réactionnel de l'étape ii) les monomères isocyanates et, le cas échéant, le composé comprenant au moins une fonction différente de la fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate ;

iv) on isole la composition d'isocyanates polyfonctionnels de faible viscosité comprenant au moins un isocyanate dimère à motif uretidine dione et au moins une autre fonction dérivée de la fonction isocyanate.

10. Procédé de préparation d'une composition polyisocyanate de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère à motif uretidine dione et au moins un autre composé possédant une fonction dérivée de la fonction isocyanate à partir d'isocyanates monomères et d'un autre composé comprenant au moins une fonction autre qu'isocyanate réactive avec la fonction isocyanate, comprenant les étapes suivantes :

i) on fait réagir un monomère isocyanate avec un composé comprenant au moins une fonction différente d'une fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate éventuellement en présence d'un catalyseur ;

ii) on chauffe le mélange réactionnel de l'étape i) contenant des monomères isocyanates n'ayant pas réagi en l'absence de catalyseur de dimérisation à une température supérieure à au moins 80°C, avantageusement au moins 120°C, de préférence au moins 130°C et inférieure à au moins 200°C,

avantageusement au moins 170°C, pendant une durée inférieure à 24 heures, avantageusement inférieure à 5 heures ;

iii) on élimine du mélange réactionnel de l'étape ii) les monomères et, le cas échéant, le composé comprenant au moins une fonction différente de la fonction isocyanate réactive avec la fonction isocyanate ;

iv) on isole la composition polyisocyanate de faible viscosité comprenant au moins un polyisocyanate trimère et au moins un polyisocyanate dimère.

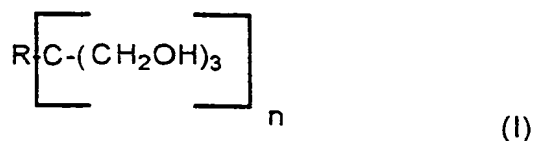
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que l'isocyanate dimère est obtenu en chauffant le milieu réactionnel selon un gradient de température décroissant.

12. Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que la fonction dérivée de la fonction isocyanate est une fonction carbamate, allophanate, urée, biuret et/ou isocyanate masquée.

13. Procédé selon la revendication 9 pour la préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère urétidine-dione, et au moins un composé possédant une fonction biuret, comprenant la réaction dans l'étape ii) de monomères isocyanates avec de l'eau.

14. Procédé selon la revendication 10 pour la préparation d'une composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère urétidine-dione, et au moins un composé possédant une fonction biuret, comprenant la réaction dans l'étape i) de monomères isocyanates avec de l'eau.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, pour la dimérisation des monomères de départ, on ajoute au milieu réactionnel contenant les monomères de départ un composé de formule générale I :



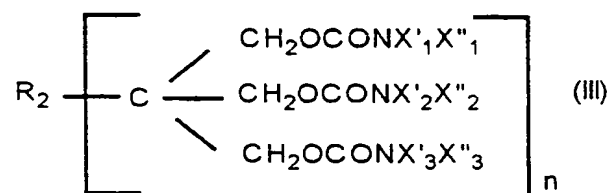
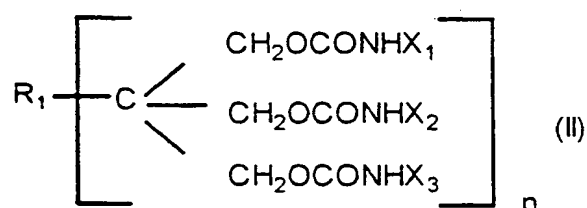
dans laquelle

R est un groupe hydrocarboné mono- ou n- valent ayant de 1 à 30 atomes de carbone, dont la chaîne hydrocarbonée peut être interrompue par un ou plusieurs

atomes de chalcogènes et peut porter 1 à 3 groupes OH, et n est un nombre entier allant de 1 à 3,

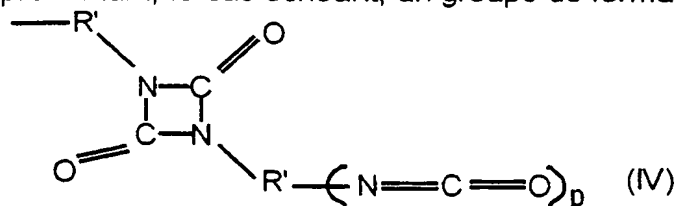
et/ou des produits issus de ce dérivé par réaction avec un composé portant une fonction isocyanate aliphatique.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que lesdits produits issus de la réaction du composé de formule générale I avec un composé portant une fonction isocyanate aliphatique correspondent aux formules générales II et/ou III suivantes :



dans lesquelles

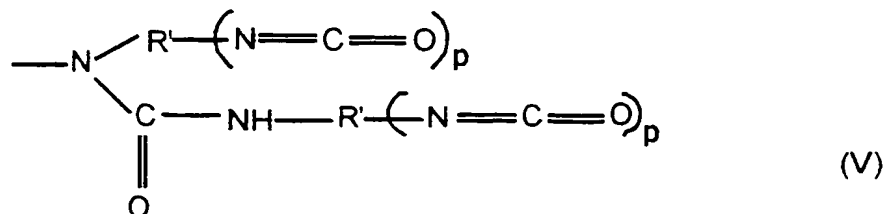
un ou plusieurs de  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  représente un groupe  $R'(-N=C=O)_p$  dans lequel  $R'$  est un groupe aliphatique p valent et p est un nombre entier allant de 0 à 5, les autres représentant, le cas échéant, un groupe de formule



$R'$  et p étant tels que définis ci-dessus,

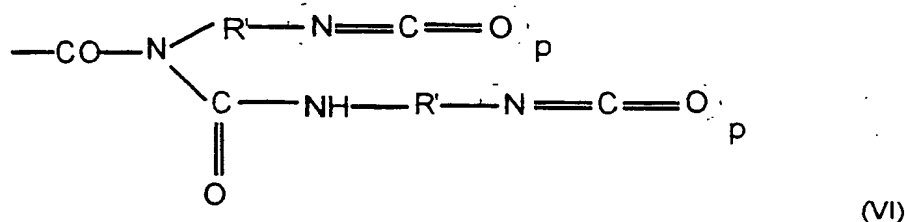
$R_1$  est R, avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe  $CONX_1H$ ,  $X_1$  étant tel que défini ci-dessus,

l'un au moins de  $NX'_1X''_1$ ,  $NX'_2X''_2$  et  $NX'_3X''_3$  représente le groupe



R' et p étant tels que définis précédemment, les autres représentant un groupe NX<sub>1</sub>H ou NX<sub>1</sub>-silyle avec X<sub>1</sub> tel que défini précédemment, et

R<sub>2</sub> étant R, avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe CONX<sub>1</sub>H ou



R' et p étant tels que définis ci-dessus, et

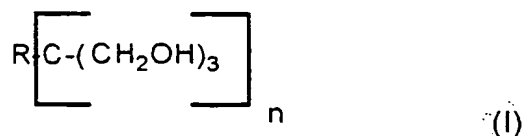
n est un nombre entier allant de 1 à 3.

17. Procédé selon la revendication 15 ou la revendication 16, caractérisé en ce que R est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par 1 à 3 groupes OH.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que le composé de formule générale I est choisi parmi le pentaérythritol et le triméthylolpropane, et les composés de formule générale II et III sont choisis le cas échéant parmi les dérivés correspondants du pentaérythritol et du triméthylolpropane tels que définis à la revendication 16.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les isocyanates monomères de départ sont des diisocyanates choisis parmi l'hexaméthylène diisocyanate, le tétraméthylène diisocyanate, le norbornane diméthylène diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le bis-isocyanato-cyclohexylméthane et le 2-méthyl pentaméthylène diisocyanate.

20. Utilisation d'un composé de formule générale I :



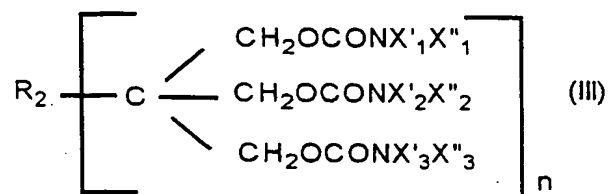
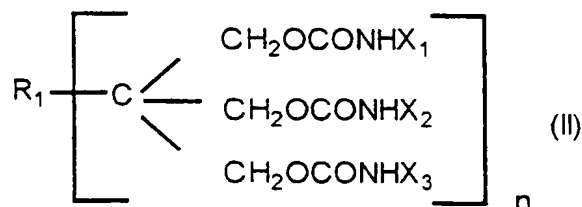
dans laquelle

R est un groupe hydrocarboné mono- ou n- valent ayant de 1 à 30 atomes de carbone, dont la chaîne hydrocarbonée peut être interrompue par un ou plusieurs atomes de chalcogènes et peut porter 1 à 3 groupes OH, et n est un nombre entier allant de 1 à 3,

et/ou des produits issus de ce dérivé par réaction avec un composé portant une fonction isocyanate aliphatique,

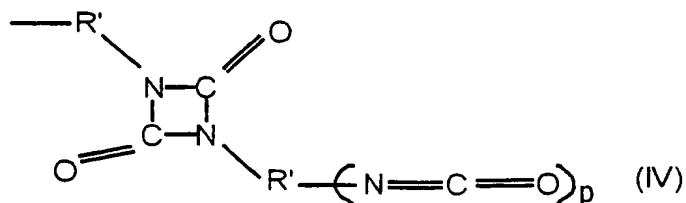
pour la préparation d'isocyanates dimères à partir d'isocyanates aliphatiques monomères, avec un taux de conversion d'au moins 5 %, de préférence au moins 10 % des fonctions isocyanates de départ en fonctions urétidine diones.

21. Utilisation selon la revendication 20, caractérisée en ce que lesdits produits issus de la réaction du composé de formule générale I avec un composé portant une fonction isocyanate aliphatique répondent aux formules générales II et/ou III suivantes :



dans lesquelles

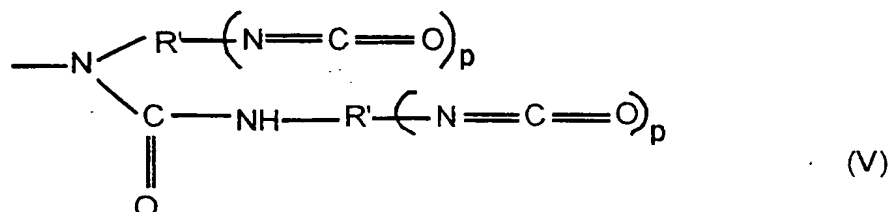
un ou plusieurs de  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  représente un groupe  $\text{R}'(-\text{N}=\text{C}=\text{O})_p$  dans lequel  $\text{R}'$  est un groupe aliphatique p valent et p est un nombre entier allant de 0 à 5, les autres représentant, le cas échéant, un groupe de formule



R' et p étant tels que définis ci-dessus,

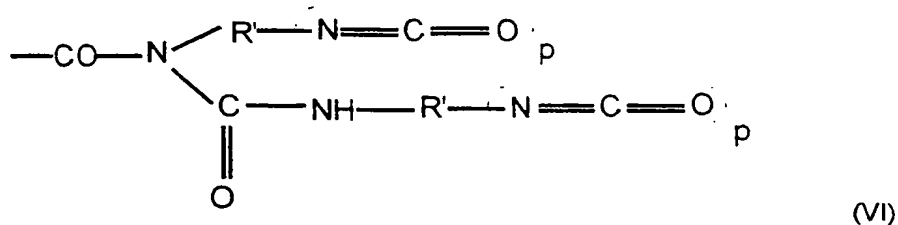
R<sub>1</sub> est R, avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe CONX<sub>1</sub>H, X<sub>1</sub> étant tel que défini ci-dessus,

l'un au moins de NX'<sub>1</sub>X''<sub>1</sub>, NX'<sub>2</sub>X''<sub>2</sub> et NX'<sub>3</sub>X''<sub>3</sub> représente le groupe



R' et p étant tels que définis précédemment, les autres représentant un groupe NX<sub>1</sub>H ou NX<sub>1</sub>-silyle avec X<sub>1</sub> tel que défini précédemment, et

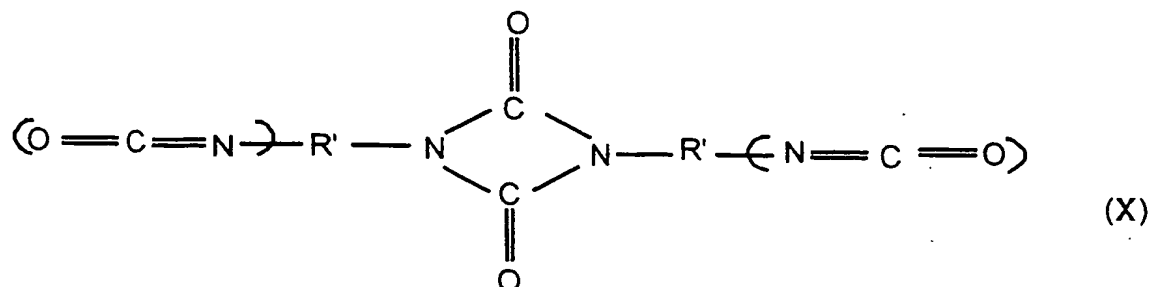
R<sub>2</sub> étant R, avec les groupes OH substitués, le cas échéant, par un groupe CONX<sub>1</sub>H ou



R' et p étant tels que définis ci-dessus, et

n est un nombre entier allant de 1 à 3,

pour la préparation de composés dimères de formule générale X :



dans laquelle R' et p sont tels que définis à la revendication 20, à partir d'isocyanates monomères de formule générale VII :

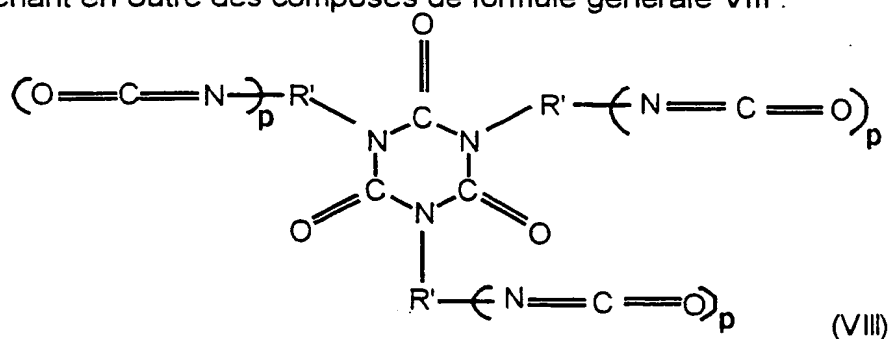


R' et p étant tels que définis ci-dessus, avec un taux de transformation d'avantageusement 5 %, de préférence 10 % au moins des fonctions isocyanates en composés de formule X.

22. Utilisation selon la revendication 20 ou la revendication 21, caractérisée en ce que R est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par 1 à 3 groupes OH.

23. Utilisation selon la revendication 21, caractérisée en ce que le composé de formule générale I est choisi parmi le pentaérythritol et le triméthylolpropane, et les composés de formule générale II et III sont choisis le cas échéant parmi les dérivés correspondants du pentaérythritol et du triméthylolpropane tels que définis à la revendication 21.

24. Utilisation selon la revendication 21, caractérisée en ce que la réaction de préparation des composés de formule générale X à partir des composés de formule générale VII est effectuée dans un milieu réactionnel comprenant en outre des composés de formule générale VIII :



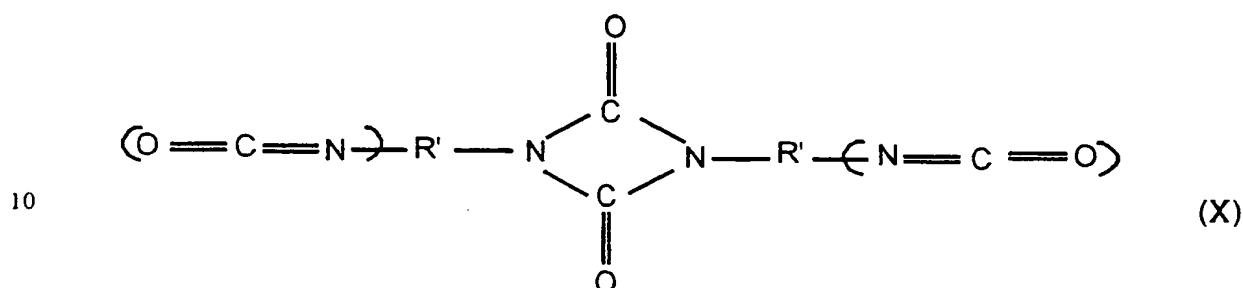
dans laquelle R' et p sont tels que définis à la revendication 21.

25. Utilisation selon la revendication 21, caractérisée en ce que le composé de formule générale I, et/ou II, et/ou III est fixé sur un support, notamment une résine.

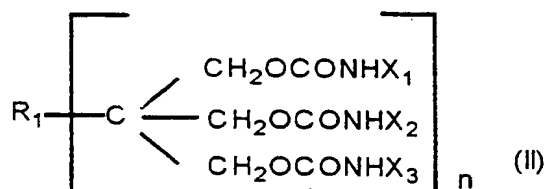
26. Composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite comprenant au moins un isocyanate dimère urétidine-dione et au moins un composé possédant une fonction biuret.

27. Composition d'isocyanates polyfonctionnels de viscosité réduite selon la revendication 26, comprenant au moins 3 %, avantageusement au moins 10 %, de manière préférée au moins 20 % en poids de composés à motif biuret.

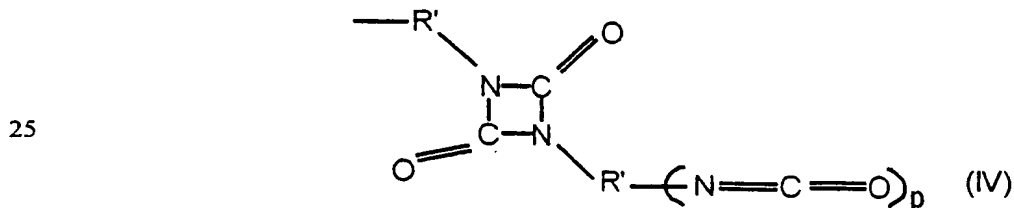
28. Composition comprenant au moins un composé de formule générale X :



dans laquelle R' et p sont tels que définis à la revendication 21, et au moins un composé de formule générale II :



dans laquelle un ou plusieurs de X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> et X<sub>3</sub> représente un groupe -R'-N=C=O tel que défini ci-dessus et les autres représentent, le cas échéant, un groupe



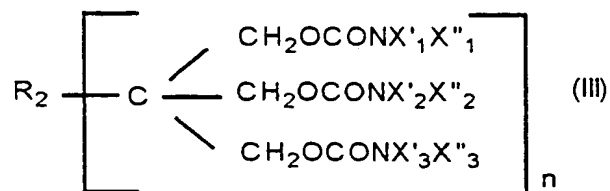
R' et p étant tels que définis ci-dessus,

et R<sub>1</sub> est R, avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe CONX<sub>1</sub>H tel que défini ci-dessus,

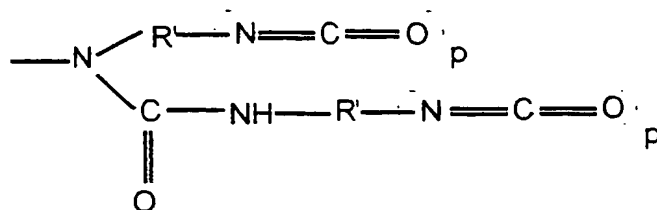
et n étant un nombre entier de 1 et 3;

et/ou au moins un composé de formule générale III :



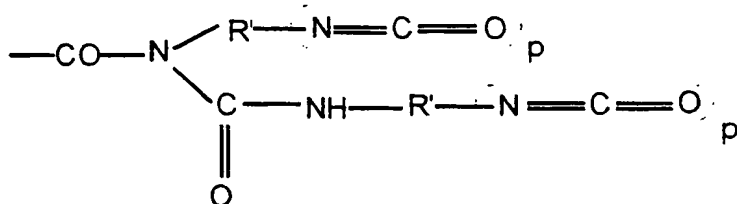


5 dans laquelle l'un au moins de  $NX'_1X''_1$ ,  $NX'_2X''_2$  et  $NX'_3X''_3$  représente le groupe



$R'$  et  $p$  étant tels que définis précédemment, les autres représentant un groupe  $NX_1H$  avec  $X_1$  tel que défini précédemment, et

10  $R_2$  étant  $R$ , avec les groupes  $OH$  substitués par un groupe  $CONX_1H$  ou



15

tels que définis ci-dessus,

et  $n$  est un nombre entier allant de 1 à 3,

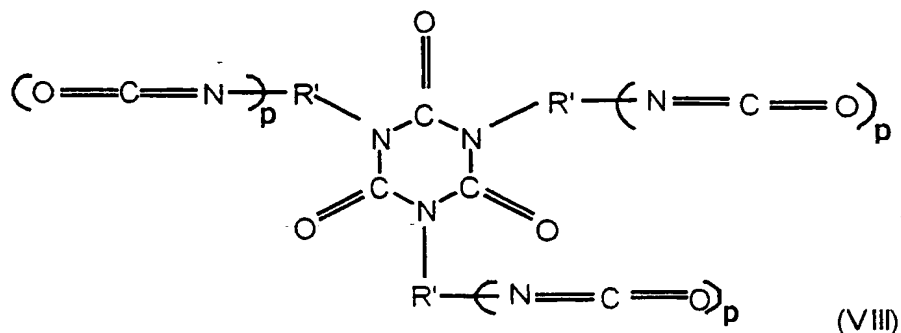
et/ou un composé biuret obtenu à partir d'un isocyanate de formule générale VI telle que définie à la revendication 21, ladite composition étant en outre caractérisée en ce qu'elle est exempte de catalyseur de dimérisation de type

20

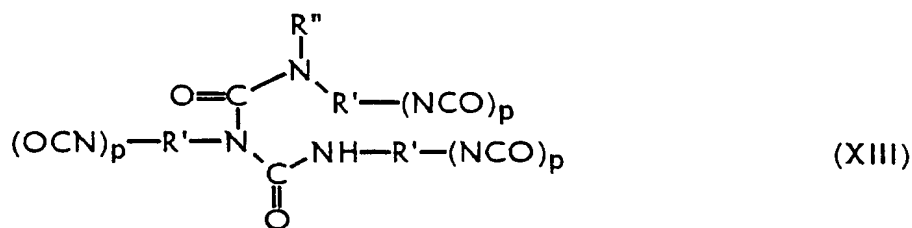
phosphine, aminopyridine, phosphoramidate, organométallique et amine tertiaire.

29. Composition selon la revendication 28, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un composé de formule générale VIII:

25



R' et p étant tels que définis dans la revendication 21  
et/ou un composé de formule générale XIII



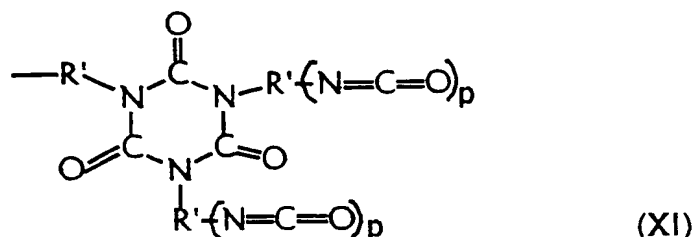
dans laquelle R'' représente H ou un groupe hydrocarboné et R' et p sont tels que  
définis précédemment.

30. Composition comprenant au moins un composé de formule générale X telle que définie à la revendication 28 et/ou éventuellement un composé de formule générale VIII telle que définie à la revendication 29 et/ou au moins un composé de formule générale XIII telle que définie à la revendication 24, ladite composition étant exempte de catalyseurs de dimérisation.

31. Composé de formule générale III telle que définie à la revendication 16 dans laquelle au moins un des groupes  $\text{NX}'_1\text{X}''_1$ ,  $\text{NX}'_2\text{X}''_2$  et  $\text{NX}'_3\text{X}''_3$  représente le groupe de formule V telle que définie précédemment, les autres représentant un groupe  $\text{NX}_1\text{H}$  avec  $\text{X}_1$ ,  $\text{X}'_1\text{X}''_1$ ,  $\text{X}'_2\text{X}''_2$ ,  $\text{X}'_3\text{X}''_3$  tels que définis à la revendication 16 et R<sup>1</sup> tel que défini à la revendication 16, à savoir représentant un groupe R avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe CO-NX<sub>1</sub>H ou un groupe de formule V, telle que définie à la revendication 16.

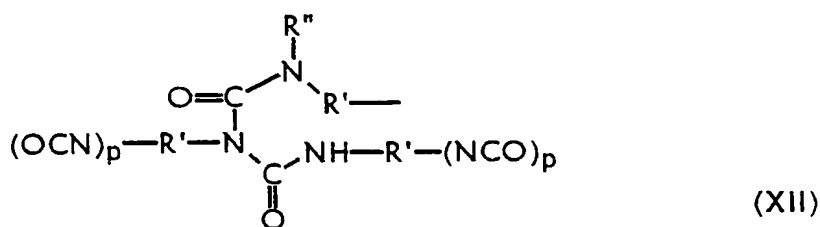
32. Composé de formule générale III dans laquelle

- les groupes  $\text{NX}'_1\text{X}''_1$ ,  $\text{NX}'_2\text{X}''_2$  et  $\text{NX}'_3\text{X}''_3$  sont choisis parmi un groupe de formule générale  $\text{NX}_1\text{H}$ , un groupe de formule générale V telle que définie précédemment, un groupe urétidine dioné de formule IV, un groupe isocyanurate de formule XI



R' et p étant tels que définis à la revendication 16, un groupe biuret de formule

XII



R' et p étant tels que définis à la revendication 16,

R" représente H ou un groupe hydrocarboné,

R<sub>2</sub> représente le groupe R avec les groupes OH substitués le cas échéant par un groupe choisi parmi CONHX<sub>1</sub>H, un groupe de formule VI, un groupe de formule VI, un groupe de formule –CO-NH- (groupe de formule IV), –CO-NH- (groupe de formule XI) et –CO-NH- (groupe de formule XII)

sous réserve que les composés comportent au moins un groupe carbamate de formule  $\text{NX}_1\text{H}$ , respectivement  $\text{CONHX}_1\text{H}$  et/ou allophanate de formule V, respectivement  $-\text{CO}-\text{NH}-$  (groupe de formule V) et au moins un groupe choisi parmi le groupe urétidine dione de formule générale IV, respectivement  $-\text{CO}-\text{NH}-$  (groupe de formule générale IV), un groupe isocyanurate de formule générale XI, respectivement  $-\text{CO}-\text{NH}-$  (groupe de formule générale XI) et un groupe biuret de formule générale XII, respectivement  $-\text{CO}-\text{NH}$  (groupe de formule générale XII).

33. Composés selon la revendication 31 ou la revendication 32 dans lesquels p est égal à 1 et comportant 1,2,3 ou 4 groupes allophanates.

34. Composés selon la revendication 31 ou la revendication 32 caractérisés en ce que R' est un groupe choisi parmi un groupe  $(CH_2)_n$  avec n variant de 2 à 8, éventuellement substitué par une chaîne hydrocarbonée éventuellement portant une fonction isocyanate, un groupe norbornylméthylène, cyclohexylméthylène et 3,3,5-triméthyl cyclohexyl méthylène.

35. Utilisation d'une composition selon la revendication 28 ou la revendication 29, pour la préparation d'un revêtement polyuréthane.

36. Composition pour application simultanée ou successive comprenant :

- au moins une composition polyisocyanate selon l'une des revendications 26 à 30, et
- un polyol.

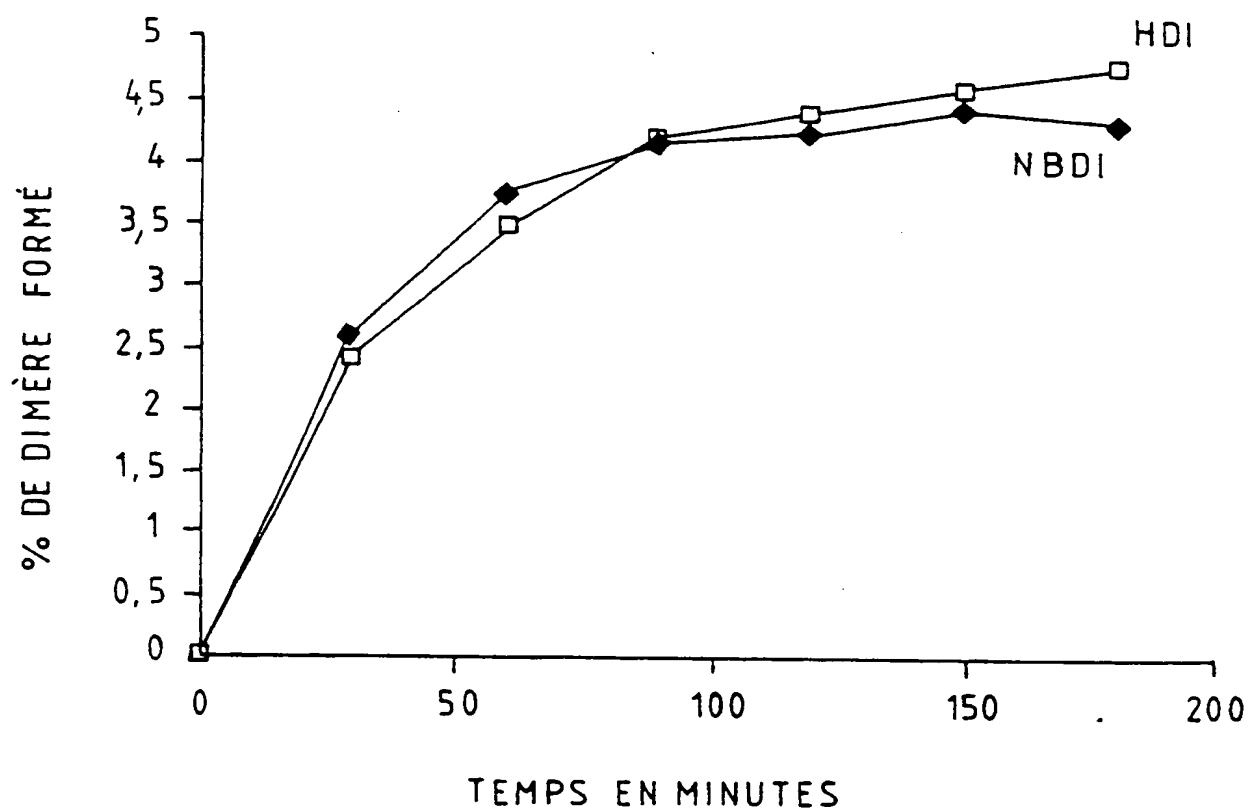
37. Composition selon la revendication 36, caractérisée en ce que le polyol est un polyol de type acrylate répondant aux conditions suivantes pour un extrait sec (ES) compris entre 75-80%, en poids :

- Mw (poids moléculaire moyen en poids) non supérieur à 10000, avantageusement non supérieur à 5000, de préférence non supérieur à 2000 ;
- Mn (poids moléculaire moyen en nombre) non supérieur à 5000, avantageusement non supérieur à 3000, de préférence non supérieur à 800 ;
- Mw/Mn (rapport de dispersité) non supérieur à 5, avantageusement non supérieur à 3, de préférence non supérieur à 2 ;
- nombre d'OH/molécule supérieur ou égal à 2, avantageusement supérieur à 2.

38. Composition selon la revendication 36, caractérisée en ce que le polyol est un polyol de type polyester ayant 100 % d'extrait sec et une viscosité non supérieure à 10000 mPa.s, avantageusement non supérieure à 5000 mPa.s, de préférence non supérieure à 1000 Pa.s, et un Mw compris entre 250 et 8000.

39. Composition selon l'une des revendications 36 à 38 comportant un catalyseur de réticulation, éventuellement latent.

1 / 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/01800

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G18/79 C08G18/32 C08G18/42 C08G18/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 461 135 A (A.G.MALOFKY ET AL.) 24 October 1995  see column 8, line 27 - line 39; claims 1,5,9; examples see column 10, line 18 - line 58 ---	1,5,9, 10,12, 15-23, 28,31, 33-39
A	EP 0 481 318 A (BAYER AG) 22 April 1992  see column 4, line 54 - column 5, line 13; claims 1,7,9 see column 7, line 50 - column 8, line 22 --- -/--	1-4,10, 12, 15-24, 28-39

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 December 1998

Date of mailing of the international search report

21/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Angiolini, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. : Application No  
PCT/FR 98/01800

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 780 417 A (HUELS AG) 25 June 1997  see claims 1,3,4,13,19,26 -----	15-23, 28,31, 34-36, 38,39
A	EP 0 615 993 A (BASF AG) 21 September 1994  see page 2, line 22 - page 3, line 26; claim 1 -----	1,5,8, 15,16, 19-21, 24, 26-32, 35,36

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/FR 98/01800

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5461135	A	24-10-1995	AU 3546795 A	09-04-1996
			CA 2200567 A	28-03-1996
			EP 0782592 A	09-07-1997
			JP 10506660 T	30-06-1998
			WO 9609333 A	28-03-1996
EP 481318	A	22-04-1992	DE 4033288 A	23-04-1992
			CA 2053563 A	20-04-1992
			DE 59105657 D	13-07-1995
			ES 2074198 T	01-09-1995
			JP 4305566 A	28-10-1992
			US 5237058 A	17-08-1993
EP 780417	A	25-06-1997	DE 19547878 A	26-06-1997
			CA 2186715 A	22-06-1997
			JP 9183827 A	15-07-1997
EP 615993	A	21-09-1994	DE 4308332 A	22-09-1994
			CA 2119080 A	17-09-1994
			ZA 9401799 A	15-09-1995



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 98/01800

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 6    C08G18/79    C08G18/32    C08G18/42    C08G18/62		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6    C08G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 461 135 A (A.G.MALOFISKY ET AL.) 24 octobre 1995  voir colonne 8, ligne 27 - ligne 39; revendications 1,5,9; exemples voir colonne 10, ligne 18 - ligne 58 ---	1,5,9, 10,12, 15-23, 28,31, 33-39
A	EP 0 481 318 A (BAYER AG) 22 avril 1992  voir colonne 4, ligne 54 - colonne 5, ligne 13; revendications 1,7,9 voir colonne 7, ligne 50 - colonne 8, ligne 22 --- <div style="text-align: center;">-/--</div>	1-4,10, 12, 15-24, 28-39
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center;">11 décembre 1998</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center;">21/12/1998</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center;">Angiolini, D</div>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar internationale No

PCT/FR 98/01800

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 780 417 A (HUELS AG) 25 juin 1997  voir revendications 1,3,4,13,19,26	15-23, 28,31, 34-36, 38,39
A	EP 0 615 993 A (BASF AG) 21 septembre 1994  voir page 2, ligne 22 - page 3, ligne 26; revendication 1	1,5,8, 15,16, 19-21, 24, 26-32, 35,36

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Deman internationale No

PCT/FR 98/01800

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5461135 A	24-10-1995	AU 3546795 A CA 2200567 A EP 0782592 A JP 10506660 T WO 9609333 A	09-04-1996 28-03-1996 09-07-1997 30-06-1998 28-03-1996
EP 481318 A	22-04-1992	DE 4033288 A CA 2053563 A DE 59105657 D ES 2074198 T JP 4305566 A US 5237058 A	23-04-1992 20-04-1992 13-07-1995 01-09-1995 28-10-1992 17-08-1993
EP 780417 A	25-06-1997	DE 19547878 A CA 2186715 A JP 9183827 A	26-06-1997 22-06-1997 15-07-1997
EP 615993 A	21-09-1994	DE 4308332 A CA 2119080 A ZA 9401799 A	22-09-1994 17-09-1994 15-09-1995

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**